
I. *Ueber die Bildung des Kalkspaths und Arragonits; von Gustav Rose¹⁾.*

Dafs Kalkspath und Arragonit bei ihrer verschiedenen Krystallform dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen, also *heteromorphe* oder *isomerische* Körper sind, ist schon seit längerer Zeit angenommen, und wird durch die im Folgenden angeführten Versuche aufser allen Zweifel gesetzt; doch waren die Bedingungen, unter denen sich diese Substanzen bilden, noch gänzlich unbekannt. Nach den bisherigen Beobachtungen schien es sogar, als ob beide unter sehr ähnlichen Umständen entstünden, da sich anscheinend beide sowohl auf nassem als auf trockenem Wege bilden²⁾. Der Umstand indessen, dafs der Tropfstein, der sich noch jetzt in den Kalksteinhöhlen absetzt, Kalkspath, der Karlsbader Sprudelstein dagegen Arragonit ist, brachten mich auf den Gedanken, dafs die Entstehung des Kalkspaths und Arragonits vielleicht eine Wirkung der verschiedenen Temperatur sey, bei welcher sich die Krystalle der kohlensauren Kalkerde bilden, und veranlafste mich, einige Versuche zur Aufklärung dieses Gegenstandes anzustellen.

1) Krystallform der kohlensauren Kalkerde auf nassem Wege.

Wenn man eine Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in kohlensaurem Wasser in einem offenen Glase

1) Vorgelesen in der Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Berlin, am 16. Oct. 1837.

2) Vergl. Poggendorff's Annalen, Bd. XXI S. 57.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXXII.

bei der gewöhnlichen Temperatur mehrere Wochen stehen läßt, so entweicht bekanntlich nach und nach alle Kohlensäure, und es setzt sich die kohlensaure Kalkerde in feinen mikroskopischen Krystallen theils an den Wänden des Glases, theils auf der Oberfläche der Auflösung als Salzhaul ab ¹⁾). Diese letzteren sind immer am deutlichsten, und werden, wenn man die Kohlensäure durch Bedeckung des Glases mit einer Glasplatte nur langsam entweichen läßt, zuweilen so grofs, dafs man ihre Form nicht allein mit blofsen Augen erkennen, sondern auch ihre Winkel mittelst des Reflexionsgoniometers messen kann. Die Krystalle sind *Kalkspath* und haben immer die Form des Hauptrhomboëders des Kalkspaths; gewöhnlich sind sie auch an den Endecken durch die gerade angesetzte Endfläche abgestumpft.

Eben so erhält man auch Kalkspath, wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak oder mit anderen kohlensauren Alkalien bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft versetzt. Der Niederschlag, der dadurch entsteht, ist anfangs sehr voluminös und flockig, und behält auch diese Beschaffenheit bei, wenn man ihn bald nach der Fällung filtrirt, ausfüßt und trocknet. Läßt man ihn dagegen einige Zeit ruhig stehen, so fällt er nach und nach zusammen und wird körnig. Betrachtet man den ersten lockeren Niederschlag unter dem Mikroskop, so sieht man nur kleine undurchsichtige Körner, die bei sehr starker Vergröfserung oft als solche Ringe erscheinen, vollkommen von

- 1) Da es ohne gröfsere Apparate schwer hält, sich eine solche Auflösung von kohlensaurer Kalkerde zu verschaffen, so wandte ich mich deshalb an den Hrn. Hofrath Soltmann, der mit seiner gewohnten Zuverlässigkeit in seiner Fabrik für künstliche Mineralwässer mir sogleich eine solche Auflösung bereiten und eine grofse Menge damit gefüllter Flaschen zustellen liefs, womit ich diese und die in dem Folgenden erwähnten Versuche anstellen konnte, und wofür ich hiermit auch öffentlich meinen Dank auszusprechen nicht unterlassen kann.

der Art, wie sie Ehrenberg ¹⁾ bei der Kreide beschrieben hat; der körnig gewordene Niederschlag erscheint dagegen als aus lauter kleinen, scharfbegrenzten, durchsichtigen, vollkommen deutlichen Rhomboëdern bestehend, die, wie die durch Verdunstung erhaltenen Krystalle, sichtlich Hauptrhomböeder des Kalkspaths sind.

Das specifische Gewicht des flockigen Niederschlages fand ich 2,716; das der Kreide 2,720; das des körnigen Niederschlages 2,719 ²⁾). Das specifische Gewicht des flockigen Niederschlages ist hiernach wohl etwas geringer als das des körnigen Niederschlages und der Kreide; doch rührt dieser Umstand nur daher, dafs das specifische Gewicht des flockigen Niederschlages genommen wurde, nachdem er schon getrocknet war, in welchem Fall es leicht zu gering ausfällt ³⁾). Auf jeden Fall ist

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIX S. 105.

2) Beudant giebt das specifische Gewicht des pulverförmigen Kalkspaths noch etwas höher, nämlich = 2,723, an. (Poggendorff's Annalen, Bd. XIV S. 485.)

3) Die Methode, deren ich mich bei der Wägung dieser, wie der übrigen pulverförmigen Körper bediente, die in dieser Abhandlung erwähnt sind, besteht in Folgendem: Das Pulver wurde zuerst in einem gröfseren Becherglase mit Wasser gemengt, und sodann in ein kleines cylinderförmiges Glas von etwa einem Zoll Gröfse gethan, das oben umgebogene Ränder hat, um mittelst eines Haars an den unter der Wageschale befindlichen Haken gehängt werden zu können. Das Glas mit dem Pulver wurde nun erst im Wasser gewogen, dann in ein Wasserbad gestellt, und das Pulver darin zur Trockniß abgedampft und nun wieder gewogen. Auf diese Weise verliert man nichts von dem Pulver; dagegen ein Verlust davon schwerlich vermieden werden kann, wenn man den Versuch umgekehrt macht, und das Pulver zuerst im trocknen Zustande, und dann im Wasser wiegt. Dennoch habe ich das specifische Gewicht eines Niederschlages, der unmittelbar, nachdem er gefällt und ausgesüfst war, in Wasser getragen wurde, meistens etwas höher gefunden, als wenn der Niederschlag erst ausgetrocknet und dann mit Wasser gemengt wurde, selbst wenn ich ihn nun in dem Wasser kochte.

der Unterschied zu gering, um durch eine Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung, welche man wohl bei diesem flockigen Niederschlage angenommen hat, erklärt werden zu können. Man kann demnach wohl annehmen, daß das specifische Gewicht aller dieser Körper, und folglich auch ihre chemische Zusammensetzung gleich sey. Sie unterscheiden sich nur dadurch, daß die kohlensaure Kalkerde sich in dem flockigen Niederschlage, wie in der Kreide, mit der ersterer unter dem Mikroskope betrachtet, ganz übereinstimmt, in einem nur undeutlich krystallinischen Zustand, in dem körnigen Niederschlage dagegen in einem deutlich krystallinischen Zustand, der sich erst später aus dem undeutlich krystallinischen bildet, befindet. Daß aber die Kreide von derselben Beschaffenheit ist, wie die kohlensaure Kalkerde unmittelbar nach der Fällung, ist ein Resultat, was auch in geognostischer Hinsicht vielleicht nicht ohne Interesse ist.

Nach den angegebenen Methoden erhält man also nur Kalkspath; wenn man dagegen die Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in kohlensaurem Wasser im Wasserbade zur Trocknifs abdunstet, so erhält man ein lokeres krystallinisches Pulver, das, unter dem Mikroskope

was wahrscheinlich daher rührt, daß das Pulver im letzteren Falle bei der Mengung mit Wasser doch nicht ganz frei von kleinen Luftblasen bleibt. Das specifische Gewicht eines eben gefällten Niederschlages habe ich aber immer ganz übereinstimmend mit dem gefunden, was man erhält, wenn man sich zur Bestimmung desselben kleiner Krystalle bedient; daher es nothwendig scheint, das specifische Gewicht von pulverförmigen Körpern, wo es angeht, immer auf diese Weise zu bestimmen. Auch Beudant fand (in der citirten Abhandlung) das specifische Gewicht eines Körpers im pulverförmigen Zustand immer etwas niedriger als in kleinen Krystallen, was wahrscheinlich auch dem angegebenen Umstand zuzuschreiben ist, doch hat Beudant nicht angegeben, auf welche Weise er das specifische Gewicht der pulverförmigen Körper bestimmt hat.

betrachtet, grösstentheils als eine Zusammenhäufung von deutlichen Krystallen erscheint, die unverkennbar die Form des *Arragonits* haben. Sie erscheinen gewöhnlich als etwas bauchige sechsseitige Säulen, oder als sehr spitze sechsseitige Doppelpyramiden, wie manche Krystalle des Saphirs; zuweilen aber auch als einfache Pyramiden, so dafs sie also an den beiden Enden verschieden krystallisirt sind.

Auf eine gleiche Weise erhält man nun auch Arragonit, wenn man eine kochendheifse Auflösung von Chlorcalcium mit heifsem kohlensauren Ammoniak präcipitirt. Die Krystalle, aus welchen ein solcher Niederschlag, mit dem Mikroskop untersucht, besteht, sind kleiner, als die, welche man durch die Abdampfung erhält, dennoch aber ganz deutlich. Sie erscheinen in diesem Falle sehr häufig als Drillingskrystalle, indem von der Mitte eines säulenförmigen Krystalles zwei andere divergirend auslaufen.

Nach beiden Methoden ist es indessen schwer den Arragonit rein zu erhalten, denn gewöhnlich findet sich zwischen den säulenförmigen Krystallen desselben immer eine mehr oder weniger grofse Menge von Kalkspath-rhomboëdern eingemengt. Diese Einmischung von Kalkspath findet besonders dann statt, wenn man Arragonit durch Abdampfung darstellt, und ist hier auch leicht erklärlich, weil schon die Kohlensäure entweicht, ehe die Auflösung diejenige hohe Temperatur erreicht hat, bei der allein sich nur der Arragonit bilden kann, und der dadurch entstehende Niederschlag nothwendig die Form des Kalkspaths annehmen mufs. Daher fällt denn auch das spec. Gew. des so gewonnenen Arragonits niedriger als das des reinen aus. Ich dampfte 12 Quart einer Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in einem grofsen Wasserbade zur Trocknifs ab, versäumte aber, die Salzhaut, die sich zuerst bildete und wahrscheinlich ganz aus Kalkspath bestanden hat, im Anfang abzunehmen, sondern schabte, nachdem alle Flüssigkeit verdunstet war, den

ganzen Absatz mit einem Kartenblatte von den Wänden des Wasserbades zusammen, wodurch er unter einander gemengt wurde. Das specifische Gewicht einer Probe von diesem so gewonnenen Arragonite betrug daher nur 2,803. Um den Arragonit rein zu erhalten, nahm ich eine Auflösung von kohlensaurer Kalkerde, die schon einige Zeit an der Luft gestanden, und aus der sich daher schon ein Niederschlag gebildet hatte. Die Auflösung wurde filtrirt, dann in geringer Menge nach und nach in ein Gefäß mit kochendem Wasser gegossen und nun zur Trockniss abgedampft. Das specifische Gewicht dieses Absatzes betrug 2,836. Er war demnach etwas reiner als der vorige, dennoch aber mit vielem Kalkspath gemengt.

Ein solches Gemenge von Arragonit und Kalkspath erhält man nun auch bei der Fällung einer heißen Auflösung von Chlorcalcium durch kohlensaures Ammoniak, wiewohl in diesem Fall gewöhnlich der Niederschlag noch reinerer Arragonit ist, als bei der Abdampfungsmethode. Ich habe die Bereitung durch Präcipitation mehrfach abgeändert, concentrirtere oder verdünntere Auflösungen genommen, größere oder kleinere Mengen von kohlensaurem Ammoniak und Chlornatrium vermischt. Ich erhielt auch mehrmals bei Versuchen mit kleinen Quantitäten einen Niederschlag, der, unter dem Mikroskop untersucht, völlig reiner Arragonit war; wenn ich aber auf dieselbe Weise eine größere Quantität bereiten wollte, um eine hinreichende Menge zur Bestimmung des specifischen Gewichtes zu haben, so fanden sich bei dieser stets Einnengungen von Kalkspath.

Es giebt indessen eine ganz einfache Methode, *ganz reinen Arragonit zu erhalten*, die ich zufällig erst versuchte, nachdem ich die anderen alle angestellt hatte, und die darin besteht, nicht sowohl, wie ich früher gethan hatte, die heiße Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in die heiße Chlorcalciumauflösung, sondern um-

gekehrt die letztere in die erstere zu tragen. Man erhält auf diese Weise einen überaus lockeren Niederschlag, der, unter dem Mikroskope betrachtet, aus noch kleineren Krystallen besteht, wie der bei den früheren Fällungen erhaltene, aber sich durchaus frei von eingemengten Rhomboëdern von Kalkspath zeigt. Das beweist auch schon sein hohes specifisches Gewicht, welches nach einem angestellten Versuche 2,949 beträgt. Das specifische Gewicht eines einzelnen durchsichtigen Arragonitkrystalls von Bilin in Böhmen fand ich 2,945 ¹⁾. Bendant giebt das des pulverförmigen Arragonites zu 2,9466 an.

Um den durch Fällung erhaltenen Arragonit unverändert aufzubewahren, muß man ihn bald darauf aussüßen und trocknen. Läßt man ihn nach der Fällung unter der darüberstehenden Flüssigkeit einige Zeit stehen, so ändert sich der Arragonit merkwürdigerweise nach und nach ganz in Kalkspath um. Acht Tage sind dazu schon ganz hinreichend. Es bilden sich kleine Rhomboëder, die unter dem Mikroskope vollkommen deutlich sind, und oft noch so reihenförmig zusammengruppirt sind, daß ihre Zusammengruppirung ähnliche Säulen bildet, wie die gewesen sind, woraus sie entstanden. Aber diese Umänderung findet, wenngleich viel langsamer, auch schon statt, wenn man die frischgefallten Krystalle unter reinem Wasser aufbewahrt. Diefs beobachtete ich bei dem Niederschlage von ganz reinem Arragonit, dessen specifisches Gewicht untersucht wurde. Der Rest war in einem Gefäße aufbewahrt, worin ich ihn gleich vom Filtrum, auf welchem er ausgesüßt war, gespült hatte, in der Absicht, von einem Theile desselben noch einmal das specifische Gewicht zu bestimmen, was aber zufälligerweise erst nach 8 Tagen geschehen konnte. Das specifische Gewicht, welches ich nun fand, betrug aber

1) Breithaupt (Vollständige Charakteristik des Mineralsystems, S. 65) giebt das spec. Gew. eines solchen Arragonits zu 2,937 bis 2,938 an, was offenbar zu niedrig ist.

nur 2,909. Da ich voraussetzte, daß bei dieser Wägung vielleicht ein Irrthum vorgefallen seyn möchte, bestimmte ich den Tag darauf das specifische Gewicht noch von einer zweiten, und am dritten Tage von einer dritten Menge, fand aber nun noch geringere Zahlen, am zweiten Tage nämlich 2,883, und am dritten 2,891. Als ich darauf den Arragonit unter dem Mikroskop untersuchte, fand ich ganz deutliche Rhomboëder unter den feinen Krystallen des Arragonits, wodurch nun die Ursache des geringeren spec. Gewichts erklärt war.

So leicht indessen diese Umwandlung des Arragonits und Kalkspaths vor sich geht, so geschieht sie doch nur, wenn der Arragonit frisch gefällt ist. Hat man ihn erst ausgetrocknet, so bleibt er ganz unverändert, wenn man ihn nun von Neuem mit Wasser oder kohlensaurem Ammoniak übergießt und Wochen lang damit stehen läßt. Eben so veränderte sich auch natürlicher Arragonit, den ich zu einem feinen Pulver rieb und auf gleiche Weise behandelte, nicht im Mindesten.

2) Krystallisation der kohlensauren Kalkerde auf trockenem Wege.

Die kohlensaure Kalkerde kann bekanntlich bei großer Hitze unter starkem Druck zum Schmelzen gebracht werden, und krystallisirt dann beim Erkalten wieder. James Hall hat diese Versuche angestellt, und wahrscheinlich hat ein ähnlicher Proceß bei der Bildung der Erdrinde häufig statt gefunden, da wohl sämmtlicher Marmor auf diese Weise entstanden ist. Die geschmolzene Kalkerde bildet bei ihrer Krystallisation aber immer Kalkspath, dessen drei Spaltungsflächen in den größeren Körnern des Marmors noch vollkommen deutlich sind. Arragonit entsteht auf diese Weise nie; zwar ist derselbe in den Spalten und Höhlungen der früher offenbar in feurigem Flusse gewesenen Gebirgsarten, wie in dem Basalte, eine sehr gewöhnliche Erscheinung, aber hier hat

sich der Arragonit offenbar durch Infiltration einer Auflösung von kohlensaurer Kalkerde gebildet, die durch den noch heißen Basalt erhitzt worden ist, und daher, wie aus dem Vorigen folgt, die kohlensaure Kalkerde als Arragonit abgesetzt hat.

Auch kann der Arragonit bei einer größeren Hitze gar nicht bestehen; denn wenn man die Stücke von größeren Arragonitkrystallen einer schwachen Rothglühhitze aussetzt, etwa in einer Glasröhre über der Spirituslampe, so blähen sie sich auf, wie Berzelius gezeigt hat, und zerfallen in ein weißes, undurchsichtiges, gröbliches Pulver. Eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung geht bei der nur wenig hohen Temperatur, in der das Zerfallen des Arragonits stattfindet, gar nicht vor sich; es entwickelt sich dabei keine Gasart, wie dieß Mitscherlich ¹⁾ untersucht hat, und es findet dabei überhaupt fast keine Gewichtsveränderung statt, wie ich mich durch eigene Versuche überzeugt habe; denn 1,721 Grammen kleiner Bruchstücke von Arragonitkrystallen von Bilin, in Böhmen, wogen nach dem Glühen noch 1,717 Grammen, und 1,9115 Grammen bei einem anderen Versuche 1,9090. Der kleine Gewichtsverlust von 0,23 Proc. in dem einen, und von 0,13 Proc. in dem anderen Falle rührt nur von etwas Decrepitationswasser her, dessen Entweichen beim Glühen sich durch das Zerspringen einiger Stücke kund thut.

Zur Erklärung dieser Erscheinung hat schon Haidinger ²⁾ die Meinung aufgestellt, daß sie einer Umänderung des Kalkspathes in Arragonit, die in der höheren Temperatur vor sich gehe, zuzuschreiben sey, und daß das Zerfallen des Kalkspathes daher rühre, daß der kohlensaure Kalk als Arragonit ein höheres specifisches Gewicht habe, als der Kalkspath, und daher ei-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXI S. 157.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XI S. 177.

nen kleineren Raum einnehme, als dieser. So allgemein diese Meinung seit dieser Zeit auch angenommen ist, so ist sie doch eigentlich noch nicht bewiesen worden, daher ich es für nöthig fand, noch einige Versuche in dieser Rücksicht anzustellen. Ich glühte deshalb Krystallbruchstücke von Arragonit von Bilin, nachdem ich sie vorher gewogen hatte, wog das zerfallene Pulver wieder, um mich zu überzeugen, ob keine Kohlensäure entwichen sey, und nahm nun das specifische Gewicht des Pulvers. Ich fand es so in drei Versuchen, die stets mit verschiedenen Massen angestellt waren: 2,703, 2,704 und 2,709. Bei dem letzteren Versuche war das Pulver zuvor einige Zeit gekocht worden. Man kann hienach wohl mit Sicherheit annehmen, daß der Arragonit in einer schwachen Rothglühhitze sich in Kalkspath umändert; denn wenngleich die gefundenen Zahlen etwas niedriger sind, als die, welche man erhält, wenn man das specifische Gewicht von kleinen Kalkspathkrystallen nimmt, so hat dieß wohl in dem oben angeführten Umstande seinen Grund.

Das Zerfallen des Arragonits in einer schwachen Rothglühhitze ist bei größeren Krystallen sehr deutlich, und eine überaus auffallende Erscheinung; es findet aber nur bei größeren, nicht bei sehr kleinen Krystallen und bei fasrigen Massen statt. Der Karlsbader Sprudelstein verliert beim Glühen seine Durchscheintheit, zerfällt aber nicht, und eben so wenig zerfallen die kleinen Arragonitkrystalle, die auf den Zacken der Steiermärkschen Eisenblüthe sitzen, und die mikroskopischen Krystalle des künstlich dargestellten Arragonits.

Betrachtet man das Pulver, welches man durch das Zerfallen größerer Arragonitkrystalle erhält, unter dem Mikroskop, so erscheint es als ganz unregelmäßige Bruchstücke, die noch vollkommen durchsichtig, aber voller Sprünge und Risse sind. Die kleinen Krystalle der

Steiermärkschen Eisenblüthe behalten bei der Durchsichtigkeit auch ihre Form, erscheinen aber im Innern voller Risse, und haben an den Seiten Sprünge, die oft weit aufklaffen. Von den mikroskopischen Krystallen des künstlichen Arragonits bekommen nur die gröfseren einige Risse, die kleinen erscheinen völlig unverändert, und von derselben Durchsichtigkeit und Form. Dennoch hat sich die Masse ganz in Kalkspath umgeändert, wie die Untersuchung des specifischen Gewichtes beweist. Das durch Abdampfung im Wasserbade erhaltene Gemenge von Arragonit und Kalkspath, dessen specifisches Gewicht ich bei einem Versuche zu 2,803 befunden hatte, wurde, um sicher zu seyn, dafs sich alles umändere, (weil man hier die Umänderung nicht, wie bei gröfseren Arragonitkrystallen, sehen kann), in einem Platintiegel einer starken Hitze ausgesetzt. Hierbei werde ein Theil der kohlensauren Kalkerde schon kausticirt, dieser aber sogleich durch Auflösung in vielem Wasser, und durch Decantiren des Wassers und Ausfrieren des Pulvers entfernt. Unter dem Mikroskope betrachtet, waren die gröfseren Arragonitkrystalle auf die angegebene Weise rissig geworden. Ich fand nun das specifische Gewicht der so behandelten Masse 2,700, wie das des geglühten Arragonits. Dieser Umstand beweist, dafs bei den kleinen Arragonitkrystallen die kleinsten Theilchen sich ausdehnen und umlegen können, ohne dafs dabei die Form des Krystalls verloren geht; es sind

- 1) Besser ist es daher, die Glühung in einer Glasröhre vorzunehmen, die in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasen ist, und während der Glühung Kohlensäure über den Arragonit streichen zu lassen. Um sich zu überzeugen, ob bei dem Glühen des Arragonits sich etwas von der Masse kausticirt habe, genügt es nicht, nach der Hinzufügung von Wasser, zu sehen, ob das geröthete Lackmuspapier gebläuet werde; denn auch die unzersetzte kohlensaure Kalkerde bringt stets dieselbe Wirkung hervor, wenn man sie pulvert und mit Wasser übergiefst.

die vollkommensten Afterkrystalle des Kalkspaths in der Form des Arragonits. Vielleicht wäre es auch nicht unmöglich, gröfsere Krystalle in solche Afterkrystalle zu verwandeln, wenn man die Arragonitkrystalle einer sehr langsam zunehmenden Hitze aussetzte.

Die *Resultate* der in dem Angeführten angestellten Versuche sind also:

- 1) Dafs auf nassem Wege sich sowohl Kalkspath als Arragonit, und ersterer bei einer geringeren, letzterer bei einer höheren Temperatur, auf trockenem Wege aber nur Kalkspath bildet.
- 2) Dafs die kohlensaure Kalkerde unmittelbar nach der Fällung aus einer kalten Auflösung sich in einem undeutlich-krystallinischen Zustande befindet, der mit der Kreide übereinkommt, aus welchem erst später der deutlich-krystallinische Zustand hervorgeht.
- 3) Dafs sich Arragonit sehr leicht in Kalkspath umändert, auf nassem Wege, wenn man den durch Fällung dargestellten Arragonit unter Wasser oder einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak stehen läfst; auf trockenem Wege, wenn man den Arragonit einer schwachen Rothglühhitze aussetzt, wobei die grofsen Krystalle zu einem gröblichen Pulver zerfallen, kleine Krystalle aber dabei ihre Form behalten und Afterkrystalle bilden.

Ferner folgt daraus, dafs man die Entstehung des Arragonits nicht der geringen Menge von kohlensaurer Strontianerde, die der natürlich vorkommende Arragonit meistens enthält, zuschreiben kann, wie häufig geschehen ist. Diefs folgt zwar schon daraus, dafs es Arragonit giebt, der gar keine kohlensaure Strontianerde enthält, wird aber vollkommen dadurch bewiesen, dafs man künstlich mit Leichtigkeit den Arragonit ganz ohne

einen solchen Gehalt von Strontianerde darstellen kann. Ich habe absichtlich die Auflösung von Chlorcalcium mit einer kleinen Menge einer Auflösung von Chlorstrontium versetzt, aber bei der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak in der gewöhnlichen Temperatur nur Kalkspathkrystalle wahrnehmen können.

Die Form des Arragonits findet sich auch bei dem Witherit, dem Strontianit und dem Weisbleierz oder der neutralen kohlensauren Baryterde, Strontianerde und dem kohlensauren Bleioxyde, doch ist es mir nicht gelungen, diese Substanzen durch die bei der kohlensauren Kalkerde angeführten Methoden in der zweiten rhomboëdrischen Form darzustellen.

Wenn man kohlensaure Baryterde in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak fällt, so erhält man, die Auflösung mag kalt oder heiß gewesen seyn, einen Niederschlag, der, unter dem Mikroskope betrachtet, aus sehr deutlichen Arragonit-ähnlichen Krystallen besteht.

Wenn man kohlensaure Strontianerde auf eine gleiche Weise behandelt, so erkennt man in dem Niederschlage aus der heißen Auflösung unter dem Mikroskope sehr deutliche Arragonit-ähnliche Krystalle; der Niederschlag aus der kalten Auflösung erscheint als zusammengehäufte Kügelchen, die keine bestimmte Form erkennen lassen.

Bei dem kohlensauren Bleioxyde war der Fall umgekehrt, hier gab der Niederschlag aus einer kalten Auflösung Arragonit-ähnliche Krystalle (die indessen doch viel kleiner und undeutlicher, als bei der kohlensauren Baryt- und Strontianerde waren); der Niederschlag aus einer heißen Auflösung eine undurchsichtige und unerkennbare Masse. Wahrscheinlich erhält man aber auch wohl aus der kalten Auflösung der salzsauren Strontianerde und der heißen Auflösung des salzsauren Bleioxyds be-

stimbare Krystalle, wenn man die günstigsten Umstände, unter denen die Krystalle sich bilden, herausprobt, die aber hiernach wahrscheinlich immer die Form des Arragonits haben werden. Daher erklärt es sich auch, daß eine kleine Beimengung von kohlensaurer Strontianerde wohl öfters in dem Arragonit, nie aber in dem Kalkspath vorkommt, wenigstens bis jetzt nicht darin gefunden ist, wenn auch Kalkspath und Strontianit neben und mit einander verwachsen vorkommen. Eben so wenig findet man in dem Kalkspath auch kohlensaure Baryterde, sondern diese bildet mit Kalkspath ein Doppelsalz, den Barytocalcit, der hiernach offenbar eine Verbindung von 1 Atom Kalkspath mit 1 Atom Witherit ist. Nur von dem kohlensauren Bleioxyde findet sich zuweilen in dem Kalkspath eine kleine Beimengung, wie eine solche Verbindung Johnston, unter dem Namen Plumbocalcit, beschrieben hat.

Glückte es mir nicht, die letzteren kohlensauren Salze, die nur in der Form des Arragonits vorkommen, in der Form des Kalkspathes darzustellen, so gelang es mir doch, ein nur in der Form des Kalkspathes und gewöhnlich in dessen Verbindung vorkommendes kohlensaures Salz in der Arragonitform zu erhalten; dieß ist die neutrale kohlensaure Talkerde. Dampft man nämlich eine Auflösung derselben in kohlensaurem Wasser im Wasserbade zur Trockniss ab, so erhält man ein krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope noch grössere Arragonit-ähnliche Krystalle zeigt, als man bei der Abdampfung einer Auflösung von kohlensaurer Kalkerde erhält. Sie finden sich aber in diesem Pulver nicht allein, sondern kommen mit den excentrisch-strahligen Kugeln vor, die Fritzsche ¹⁾ beschrieben, und von denen er bewiesen hat, daß sie der Magnesia alba angehören; dennoch erwähne ich der ersteren, da es das erste Mal

1) Pogg. Ann. Bd. XXVII S. 304.

ist, dafs man die neutrale kohlensaure Talkerde im waserfreien Zustande dargestellt hat.

Ich habe indessen allen diesen letzteren Körpern noch nicht die Aufmerksamkeit schenken können, die sie verdienen. Es bleibt hier noch ein weites Feld zu neuen Versuchen eröffnet.

II. *Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride und Oxyde des Quecksilbers; von Robert Kane.*

(Auszug aus einem von dem Verfasser mitgetheilten Abzug der Abhandlung in den *Transact. of the Royal Irish Academy, Vol. XVII.*)

I. Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorid.

Man kann das Ammoniak auf zweierlei Art auf Sublimat einwirken lassen, gasförmig auf das trockne Chlorid, oder gelöst auf das ebenfalls gelöste Chlorid. Der erste Fall ist von Grouvelle und Rose untersucht ¹⁾, der zweite von Fourcroy ²⁾, Hennell ³⁾, Guibourt ⁴⁾, Soubeiran ⁵⁾ und C. G. Mitscherlich ⁶⁾; dieser letztere Fall, bei dem bekanntlich der Mercurius praecipitatus albus entsteht, ist es allein, den der Verfasser für nothwendig hielt, einer neuen Untersuchung

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XX S. 158.

2) *Journal de l'Ecole polytechn.* Vol. VI p. 312.

3) *Quarterly Journal of Science*, Vol. XVIII p. 291.

4) *Journ. de Pharm.* Vol. VI.

5) *Journ. de Pharm.* Vol. XII p. 24. — *Annal. de chim.* Vol. XXXVI p. 220.

6) Poggendorff's Annalen, Bd. IX S. 410 (auch Bd. XVI S. 41).

zu unterwerfen, da die Resultate der bisherigen Versuche so sehr von einander abweichen.

1) Vom weissen Quecksilberpräcipitat.

Wenn einer Sublimatlösung Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt wird, entsteht bekanntlich ein Niederschlag. Anfangs ist derselbe milchweiss, sehr flockig, nur langsam sich absetzend, fast wie Thonerde aussehend. Wird er mit sehr heissem Wasser bereitet, oder wird er stark ausgewaschen, so verliert er seine weisse Farbe und nimmt eine gelbliche an. Durch Kochen mit der Flüssigkeit wird er sogar schon in wenigen Minuten vollkommen zersetzt, und in ein citrongelbes, sehr schweres und körniges Pulver umgewandelt.

An sich ist das weisse Präcipitat ganz unlöslich in Wasser; seine Auflöslichkeit ist nur scheinbar, und wird durch eine Zersetzung bedingt. In einer Glasröhre erhitzt, wird es schon unter Rothgluth zersetzt; Ammoniak und Stickgas, nebst etwas Wasser, entweichen und Calomel sublimirt, meistens geschwärzt durch etwas Ammoniak, von dem es jedoch leicht befreit werden kann.

In Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure löst es sich leicht; mit Kali, Natron, Kalk oder Baryt gemischt, wird Ammoniak entwickelt und die Masse gelblich, doch ist die Zersetzung, und bei jedem Ueberschuss von Alkali, die Austreibung des Ammoniaks niemals vollständig.

Wird zu ihm eine Lösung von Jodkalium hinzugesetzt, so schlägt sich rothes Quecksilberjodid nieder, viel Ammoniak entweicht, und die Flüssigkeit enthält freies Kali. Schwefelbariumlösung wirkt ähnlich, entwickelt alles Ammoniak und fällt alles Quecksilber als Bisulfuret.

Um das weisse Präcipitat ganz rein zu erhalten, muss man folgendermassen verfahren. Zu einer kalten Sublimatlösung giesse man Ammoniakflüssigkeit bis zu schwachem Ueberschuss, filtrire und lasse möglichst viel von der Flüssigkeit ablaufen, ehe man zu waschen beginnt.

ginnt. Nun wasche man es mit kaltem Wasser aus, aber mit nicht mehr als eben zur Entfernung der ursprünglichen Flüssigkeit nöthig ist, denn selbst kaltes Wasser, in Ueberschuß angewandt, zersetzt den Niederschlag zum Theil und raubt ihm seine milchweisse Farbe. Auf diese Weise erhält man ein ganz reines, zur Analyse anwendbares Product.

Die Analyse geschah nun folgendermassen:

A. 100 Gran Sublimat wurden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung durch Ammoniak bis zu geringem Ueberschuß gefällt, und der Niederschlag, der alles Quecksilber enthält, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die zurückgebliebene Flüssigkeit und das Waschwasser, welche einen Theil des Chlors als Salmiak enthalten, wurden mit Salpetersäure angesäuert und mit Silberlösung gefällt, das entstandene Chlorid auf ein gewogenes Filter gebracht und gewägt. So fanden sich:

Versuch:	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
Niederschlag	91,3	92,4	92,9	95,4	93,4	93,1
Chlor in der						
Flüssigkeit	12,9	13,3	13,15	12,7	12,95	13,0

100 Gran Sublimat enthalten aber 74,09 Quecksilber und 25,91 Chlor, folglich enthielt die Flüssigkeit gerade die Hälfte von dem Chlor des Sublimats, und mithin sind in dem weissen Präcipitat:

	In 93,1 Th.	In 100 Th.
Quecksilber	74,09	79,57
Chlor	12,91	13,87

B. Wird weisses Präcipitat erhitzt, so bekommt man Calomel, Gase und Wasser. Diese Thatsache, welche das oben gefundene Verhältniß von Quecksilber und Chlor bestätigt, wurde folgendermassen benutzt. Die Kugel einer kleinen tarirten Retorte wurde zur Hälfte

mit weißem Präcipitat gefüllt, dieses gewogen, die Kugel erhitzt, die Röhre so warm erhalten, daß sich darin kein Wasser absetzen konnte, und dem Verluste von Calomel möglichst vorgebeugt. Nach vollständiger Sublimation war der Calomel immer durch freies Ammoniak geschwärzt, liefs man aber die Röhre erkalten und Luft hinzutreten, so erhielt man ihn bei abermaliger Erhitzung vollkommen weiß. Aus dem Gewichtsverlust ergab sich dann die Menge der verflüchtigten Bestandtheile, und folglich auch die des zurückgebliebenen Calomels. So wurden erhalten:

Versuch.	Präcipitat.	Calomel.	Calomel in 100 Th.
1	20,42	18,95	92,80
2	19,42	18,07	92,53
3	12,14	11,28	92,91
4	14,71	13,79	93,68.

100 Präcipitat enthalten hiernach 92,98 Calomel, worin 79,14 Quecksilber und 13,84 Chlor.

C. Der Quecksilbergehalt wurde auf gewöhnliche Weise bestimmt, nämlich das Präcipitat in Salzsäure gelöst, mit Zinnchlorürlösung gefällt und das Quecksilber in der Kälte getrocknet. 100 Präcipitat gaben einmal 77,3, ein anderes Mal 78,1, im Mittel also 77,7.

D. 105,4 Präcipitat wurden in Salzsäure gelöst, mit dem 4 fachen Volum an Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit und den Waschwässern der Salmiak durch Eintrocknen dargestellt. So wurden gefunden:

95,23 Schwefelquecksilber,

enthaltend 82,17 Quecks. u. 13,06 Schwefel
23,59 Salmiak, enthaltend 16,04 Salzs. u. 7,55 Ammon.
also in 100 Th. weißen Präcipitats: 77,96 Quecksilber
und 7,16 Ammoniak.

E. Das Ammoniak wurde noch auf zweierlei Weise

bestimmt, durch Fällung des Quecksilbers, ein Mal mit Schwefelbarium, und das andere Mal mit Jodkalium, Erhitzung der Flüssigkeit, Auffangung des Ammoniaks in einer Vorlage mit Salzsäure, und Eintrocknung. So wurden erhalten:

im ersten Fall 21,57 Salm., d. h. 14,85 Salzs. u. 6,72 Amm.

- zweiten - 19,83 - - - 13,50 - - 6,33 -

Die Methode *D* verdient indess den Vorzug. Kali oder Kalk können nicht angewandt werden, da sie nur die Hälfte des Ammoniaks abscheiden.

F. In allen bisherigen Angaben über die Zusammensetzung des weissen Präcipitats wird Sauerstoff als ein Bestandtheil angeführt, und zwar in solcher Menge, dafs er hinreichen würde das Quecksilber in Oxyd zu verwandeln. Nachstehende Versuche werden indess zeigen, dafs es keinen Sauerstoff enthält. Wenn man weisses Präcipitat erhitzt, bekommt man Ammoniak, Stickgas, Wasser und Calomel, aber niemals freien Sauerstoff. Aller Sauerstoff müfste demnach Wasser auf Kosten des Ammoniaks gebildet haben, und sich durch Auffangung und Wägung dieses Wassers bestimmen lassen.

Daher wurde in ein Retörtchen von 0,2 bis 0,3 Kubikzoll Inhalt und 2 Zoll langem Halse eine gewogene Menge Präcipitat gebracht, dasselbe mit einer gewogenen Röhre von trockenem Kalk oder geschmolzenem Aetzkali verbunden, und von letzterer eine enge Röhre in eine Quecksilberwanne geleitet. Nun wurde das Retörtchen erhitzt, der Calomel sublimirt, das Wasser in die Trockenröhre getrieben und die Gase mit Beachtung des Baro- und Thermometerstandes über der Wanne aufgefangen.

Auf diese Weise wurden aus 20,47 Gran Präcipitat erhalten: Calomel 19,44 Gran, Wasser 0,14 Gran und Gas 4,24 Kubikzoll. Das Gas bestand aus 0,23 Kubikzoll im Apparate zurückgebliebener Luft, 1,34 Kubikzoll (0,404 Gran) Stickgas, und, durch Absorption von Wasser bestimmt, 2,67 Kubikzoll (0,488 Gran) Ammoniak,

wozu noch das zu addiren, welches beim Calomel blieb und ihn schwarz färbte. Nun aber gaben 100 Präcipitat, wie früher gezeigt, 92,28 Calomel; die 20,47 würden also gegeben: 19,135, und diese 0,305 Ammoniak aufgenommen haben.

Die Resultate dieses Versuches sind also, zusammengestellt mit einem zweiten ähnlichen, worüber das Detail nicht mitgetheilt ist, folgende:

Aus Präcipitat	20,472	12,14
erhalten Calomel	19,135	11,280
- Stickgas	0,404	0,310
- Ammoniak	0,793	0,470
- Wasser	0,140	0,080.

Um alles Ammoniak zu erhalten, muß noch das Stickgas auf Ammoniak berechnet werden. Diefs erhebt die Ammoniakmenge im

1. Versuch auf 1,282 oder 6,26 Procent

2. - - 0,845 - 6,96 -

Der Wassergehalt in diesen und zwei anderen Versuchen beträgt:

Versuch.	Präcipitat.	Wasser.	Wasser in Proc.
1	20,47	0,14	0,684
2	12,14	0,08	0,658
3	22,21	0,22	0,990
4	19,42	0,00	0,000

also im Mittel 0,583 Proc., oder so wenig, dafs man ihn als rein hygrometrisch betrachten kann.

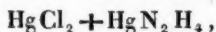
Das Endresultat wäre also, dafs 100 Quecksilberpräcipitat bei der Zersetzung lieferten:

Quecksilber (A, B, C, D)	78,60
Chlor (A, B)	13,85
Ammoniak (D, E, F)	6,77
Wasser (F)	0,58
Verlust	0,20.

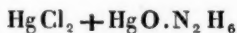
Der Verfasser discutirt nun die vor ihm von ande

ren Chemikern angestellten Analysen, zeigt das Unge-
nügende derselben, und sucht nun seine eigenen Resul-
tate zu deuten.

Aus dem Verhalten des Oxamids, Benzamids u. s. w.,
bemerkt derselbe, folgt, dafs bei Einwirkung des Am-
moniaks auf ein Oxyd, Wasser und eine Verbindung
von N_2H_4 mit der Basis des Oxydes entstehen. Ange-
nommen, dafs Aehnliches bei der Bildung des weifsen
Präcipitats geschähe (d. h. das Ammoniak einen Theil sei-
nes Wasserstoffs an das Chlor eines Theils vom Queck-
silberchlorid zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure ab-
träte), würde man die Formel aufstellen:



d. h. das Präcipitat als eine Verbindung von *Quecksil-
berchlorid* und *Quecksilberamid* ansehen können. Der
Verfasser hält diese Ansicht für die wahrscheinlichste,
theils wegen der Unnachweisbarkeit des Sauerstoffs, theils
wegen der Zersetzbarkeit des Präcipitats durch Jodka-
lium, die gleichfalls für die Abwesenheit von oxydirtem
Quecksilber spricht (da Quecksilberoxyd nicht von Jod-
kalium zersetzt wird); doch meint er, es sey auch nicht
ganz unmöglich, dafs sich die gefundenen Resultate durch
die Formel:



ausdrücken liefsen. Die Zusammensetzung in 100 wäre
dann:

nach der ersten Formel		nach der zweiten	
2Hg	= 79,73	2Hg	= 77,00
2Cl	= 13,93	2Cl	= 13,45
N_2H_4	= 6,34	O	= 3,04
		N_2H_6	= 6,51.

2) Von dem durch Wirkung des Wassers auf weißes Präcipitat gebildeten Pulver.

Weißes Präcipitat in Wasser gekocht, verwandelt sich in ein zeisiggelbes, schnell niederfallendes Pulver, welches, rasch getrocknet, körnig aussieht. Es ist nicht ganz unlöslich in Wasser, giebt bei Erhitzung Ammoniak, Stickgas und Wasser, und später ein Gemenge von Calomel und metallischem Quecksilber ¹⁾). In Salz- und Salpetersäure löst es sich schnell; von Alkalien scheint es, außer einer leichten Farbenveränderung, keine Wirkung zu erleiden, und mit Jodkalium digerirt, wird es, unter Entweichung von Ammoniak, braun.

Die Zusammensetzung dieses gelben Pulvers wurde auf folgende Weise ermittelt:

A. 100 Grn. Sublimat wurden in Wasser gelöst und mit Ammoniak in Ueberschuß versetzt, dann das Ganze gekocht, bis das weißse Präcipitat in das gelbe Pulver verwandelt war, und nun erst filtrirt und die Menge des Products gewägt. Die Flüssigkeit und das Waschwasser wurden, nach Ansäuerung mit Salpetersäure, durch Silberlösung gefällt, und das Chlorid bestimmt. In der Flüssigkeit war nur eine sehr geringe Spur von Quecksilber nachzuweisen. So wurden erhalten:

Versuch. Gelbes Pulver. Chlor in der Flüssigkeit.

1	83,5	19,25
2	83,3	18,50
2	84,7	18,90
Mittel	83,83	18,89.

Da nun der Sublimat in 100 enthält: 74,09 Quecksilber und 25,91 Chlor, so sind ihm drei Viertel seines Chlors entzogen worden, und das letzte Viertel mit allem Quecksilber findet sich im gelben Pulver. Dieses enthält demnach:

1) Daß diese Zersetzung bis zur Bildung eines rothen Quecksilberoxyds gehen könne, wie überall angegeben wird, konnte der Verfasser nicht bestätigt finden.

	in 83,83 Theilen.	in 100 Theilen.
Quecksilber	74,09	88,381
Chlor	6,48	8,374.

B. Schon fertiges Präcipitat mit Wasser gekocht, giebt ebenfalls das gelbe Pulver, und eine Flüssigkeit, die nur Salmiak enthält. Auf eben genannte Weise verfahren, gaben 100 Präcipitat:

Versuch.	Gelbes Pulver.	Chlor in der Flüssigkeit.
1	90,00	5,93
2	88,50	6,50
3	90,30	6,40
Mittel	89,60	6,29.

Allein 100 Präcipitat enthalten 78,60 Quecksilber und 13,85 Chlor, folglich enthält das gelbe Pulver:

	in 89,60 Th.	in 100 Th.
Quecksilber	78,60	87,95
Chlor	7,56	8,44.

C. 100 Präcipitat, bis zur vollständigen Zersetzung mit Wasser gekocht, gaben 91,15 gelbes Pulver, und, nach Eintrocknung der Flüssigkeit, 10,23 Salmiak; letztere bestehen aus 6,76 Chlor, 0,19 Wasserstoff und 3,28 Ammoniak, folglich ist die Zusammensetzung des gelben Pulvers:

Quecksilber	86,23
Chlor	7,77
Ammoniak	3,83.

D. Wie schon erwähnt, zersetzt sich das gelbe Pulver in der Hitze in Ammoniak, Stickgas, Wasser, Calomel und Quecksilber. Wenn man diese Zersetzung in einer Retorte vornimmt und sorgfältig verfährt, so kann man Calomel und Quecksilber ohne Verlust sublimiren, während die Gase davon gehen. Auf diese Weise gaben:

Versuch.	Gelbes Pulver.	Calomel u. Quecksilber.	In 100 Th.
1	14,30	13,37	93,50
2	19,65	18,53	94,30
3	23,72	22,35	94,22
Mittel			94,01.

Hieraus lassen sich die Mengen von Chlor und Quecksilber im sublimirten Rückstand berechnen. Ist nämlich x = der Menge des Chlors, y = der des Quecksilbers, a = dem Atomgewicht des Chlors und b = dem Atomgewicht des Quecksilbers, so hat man:

$$x + y = 94,01$$

$$\frac{x}{y} = \frac{a}{2b} \text{ anderen Versuchen zufolge,}$$

und hieraus:

$$y = \frac{2b \times 94,01}{a + 2b}.$$

Dies giebt für 100 gelbes Pulver die Bestandtheile 86,46 Quecksilber und 7,55 Chlor.

E. 105,28 gelben Pulvers wurden in Salzsäure gelöst, die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelquecksilber bestimmt, die Flüssigkeit eingetrocknet und der zurückbleibende Salmiak gewogen.

So fanden sich 103,71 Schwefelquecksilber (bestehend aus 14,22 Schwefel und 89,49 Quecksilber) und 12,86 Salmiak, bestehend aus 8,50 Chlor, 0,24 Wasserstoff und 4,12 Ammoniak.

Hienach enthält das gelbe Pulver:

	in 105,28.	In 100.
Quecksilber	89,49	85,00
Ammoniak	4,12	3,91.

Die verschiedenen Methoden haben also gegeben:

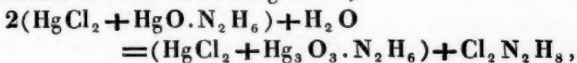
Methode.	Quecksilber.	Chlor.	Ammoniak.
<i>A</i>	88,381	8,374	
<i>B</i>	87,95	8,44	
<i>C</i>	86,23	7,77	3,83
<i>D</i>	86,46	7,55	
<i>E</i>	85,00		3,91.

Die Zusammensetzung des gelben Pulvers ist sodann:

	nach dem Mittel aus allen Versuchen.	nach Versuch <i>C</i> .
Quecksilber	86,80	86,23
Chlor	8,03	7,77
Ammoniak	3,87	3,83
Sauerstoff und Verlust	1,30	2,17
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Resultate des Versuches *C* dürften der Wahrheit näher kommen als das Gesamtmittel, da bei *A* und *B*, wegen nicht völliger Unlöslichkeit, eine kleine Menge des Pulvers, etwa 1 bis 2 Proc., verloren ging, und dadurch die Menge des Chlors und Quecksilbers zu groß ausfiel.

Was die Entstehung des gelben Pulvers aus dem weissen Präcipitat betrifft, so würde sie, wenn man für letzteres die Formel $\text{HgCl}_2 + \text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{H}_6$ annimmt, gemäß der Formel vor sich gehen ¹⁾:



d. h. 2 Atome weissen Präcipitats und 1 Atom Wasser würden zerfallen in 1 At. Salmiak ($\text{Cl}_2\text{N}_2\text{H}_8$) und 1 At. des gelben Pulvers ($\text{HgCl}_2 + \text{Hg}_3\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_6$). Hienach würde letzteres in 100 bestehen aus:

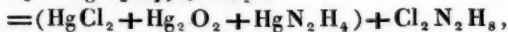
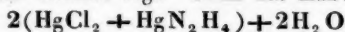
- 1) Bei dieser theoretischen Erörterung sind wir in der Darstellung, obwohl nicht im Sinne, vom Verfasser etwas abgewichen.

P.

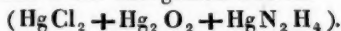
Quecksilber	84,12
Chlor	7,36
Ammoniak	3,56
Sauerstoff	4,96.

Diese Verhältnisse weichen aber zu sehr von den beobachteten ab, als daß sie annehmbar seyn könnten.

Weit besser stimmen die Resultate, wenn man für das weiße Präcipitat die Formel $\text{Hg Cl}_2 + \text{Hg N}_2 \text{H}_4$ zum Grunde legt. Dann hat man:



d. h. 2 At. Präcipitat und 2 At. Wasser zerfallen in 1 At. Salmiak und 1 At. des gelben Pulvers



Letzteres würde dann in 100 bestehen aus:

Quecksilber	85,72
Chlor	7,48
Amidogen	3,42
Sauerstoff	3,38.

Nach beiden Formeln würde das weiße Präcipitat, übereinstimmend mit der Erfahrung, die Hälfte seines Chlors und seines Stickstoffs zur Bildung von Salmiak hergeben; allein nur die letztere giebt für das gelbe Pulver eine mit der Erfahrung übereinstimmende Zusammensetzung. Nach ihr würde es 3,63 Procent Salmiak liefern ¹⁾).

3) Von der Wirkung eines Ueberschusses von Alkalien auf das weiße Präcipitat.

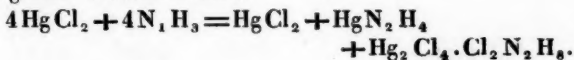
In diesem Abschnitt zeigt der Verfasser, daß ein Ueberschuß von Ammoniak keine eigenthümliche Wirkung auf das Quecksilberchlorid ausübt, nämlich in der Kälte nur weißes Präcipitat, und beim Kochen nur das

1) Nach beiden Formeln ist übrigens das gelbe Pulver zu betrachten als eine Verbindung von 1 At. weißen Präcipitats mit 2 At. Quecksilberoxyd.

eben untersuchte gelbe Pulver erzeugt, dafs ferner Kali, welches, wie S. 371 erwähnt, aus dem Präcipitate nur die Hälfte des daraus entstehen könnenden Ammoniaks abscheidet, ebenfalls nur dieses gelbe Pulver bildet. Das mit Kali dargestellte Pulver ist zwar, wegen irgend einer Beimischung, heller von Farbe als das mit reinem Wasser bereitete, hat aber sonst gleiche Eigenschaften mit ihm, giebt nämlich bei Erhitzung Ammoniak, Stickgas und ein Sublimat von metallischem Quecksilber und Calomel, und verpufft bei schneller Erhitzung stärker als das reinere gelbe Pulver. Auch hat es dieselbe Zusammensetzung. 66,83 desselben in Salzsäure gelöst und die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, gaben 67,70 Schwefelquecksilber, worin 58,42 Quecksilber. Aus der abfiltrirten und eingetrockneten Flüssigkeit wurden 6,58 Salmiak erhalten, entsprechend 4,35 Chlor, 0,12 Wasserstoff und 2,11 Ammoniak. Diese Resultate kommen der für das gelbe Pulver gefundenen Formel $\text{HgCl}_2 + 2\text{HgO} + \text{HgN}_2\text{H}_4$, nach welcher dasselbe in 66,83 enthalten würde: Quecksilber 57,30, Chlor 5,00, Amidogen 2,28 und Sauerstoff 2,25, so nahe, dafs die Identität als erwiesen anzusehen ist.

Die Angaben von Fourcroy, Grouvelle, Guibourt und Dumas, dafs sich, bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniak, ein Quecksilberammoniak bilde, sind demnach nicht richtig.

Rose und Grouvelle haben gezeigt ¹⁾, dafs, wenn man trocknes Ammoniak über geschmolzenes Sublimat streichen läfst, eine weisse Masse aus einem Atom von jedem erzeugt wird. Diese Masse, in Wasser gelöst, zerfällt in weisses Präcipitat und Alembrothsaltz, wie aus folgender Formel erhellt:



1) Was Hr. Kane bestätigt fand.

II. Von der Wirkung der Ammoniakflüssigkeit auf Quecksilberchlorür.

Uebergießt man Calomel, gleichviel ob sublimirten oder präcipitirten, mit Ammoniakflüssigkeit, so wird die Masse augenblicklich schwarz, und bleibt es unverändert auch bei langem Kochen. So lange das Pulver feucht ist, bleibt es fast ganz schwarz, während des Trocknens wird es aber heller, und ganz getrocknet ist es fast dunkelgrau; wiederum befeuchtet, wird es aber auf's Neue schwarz; der Luft ausgesetzt oder mäßig erhitzt, verändert es sich nicht, auch verliert es nichts an Farbe oder Gewicht, wenn es in einem Platintiegel auf dem Sandbade einige Stunden lang in der Temperatur 180° F. erhalten wird. Mit Wasser gekocht, scheint es keine Zersetzung zu erleiden. In einer Glasröhre erhitzt, giebt es erst eine Spur Wasser nebst viel Stickgas und Ammoniak, dann sublimirt Calomel nebst metallischem Quecksilber, und zuletzt tritt jenes Erglühen ein, das man bei so vielen Substanzen beobachtet.

Die Analyse dieses Körpers wurde auf folgende Art bewerkstelligt.

A. Calomel wurde einige Minuten lang mit Ammoniakflüssigkeit in großem Ueberschuß gekocht, das schwarze Pulver abfiltrirt, und aus der abgesonderten Flüssigkeit, nach deren Sättigung mit Salpetersäure, das Chlor durch Silber bestimmt.

I. 148,15 Cal. gab. 141,92 schwarz. Pulv. u. 44,44 Chlorsilb.

II. 153,36 - - 146,71 - - - 44,03 -

Aus bekannter Zusammensetzung des Calomels (der 14,883 Proc. Chlor enthält) ergeben sich hienach für das schwarze Pulver in 100:

	I.	II.	Mittel.
Quecksilber	88,85	88,98	88,91
Chlor	7,76	8,15	7,95
Andere Bestandtheile	3,39	2,87	3,14.

B. 101,37 Gran des schwarzen Pulvers mit starker Salzsäure gekocht und eine Lösung von Zinnchlorür hinzugefügt, gaben 89,39 Gran oder 88,18 Proc. Quecksilber. Diese Bestimmung muß zu niedrig seyn, wie nothwendig die früheren des Quecksilbers und Chlors zu hoch.

C. Schwarzes Pulver wurde in verdünntem Königswasser gelöst, und die Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Schwefelquecksilber enthielt indeß beigemengten Schwefel. Es wurde daher in Salpetersäure aufgelöst, der Schwefel abfiltrirt, und die Flüssigkeit zur gänzlichen Befreiung von Chlor und freier Salpetersäure eingedampft. Nun wurde die Flüssigkeit abermals mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. 51,42 Gran des Pulvers gaben so 52,39 Gran völlig schwarzen Schwefelquecksilbers, entsprechend 45,20 Gran oder 87,90 Proc. Quecksilber.

D. In einer Flasche mit gebogener Röhre, die in Salzsäure tauchte, wurden 66,43 Gran schwarzen Pulvers so lange mit einer Jodkaliumlösung gekocht, bis das Ammoniak ganz, und das Wasser zur Hälfte übergegangen war ¹⁾. Die Flüssigkeit in der Vorlage, abgedampft, gab 6,96 Gran oder 3,36 Proc. Salmiak.

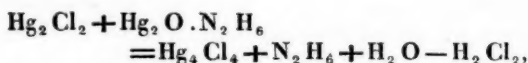
Hienach wurden in 100 erhalten:

Versuch.	Quecksilber.	Chlor.	Ammoniak.	Verlust.
<i>A</i>	88,91	7,95		
<i>B</i>	88,18			
<i>C</i>	87,90			
<i>D</i>			3,36	
Mittel	88,33	7,95	3,36	0,36.

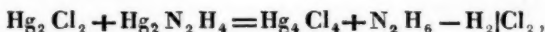
1) Kali zerlegte das Pulver nur unvollständig; auch Destillation mit starker Salzsäure, zum Behufe einer Umwandlung in metallisches Quecksilber, Sublimat und Salmiak, erwies sich zur Bestimmung des Ammoniaks unzureichend.

Offenbar ist also das schwarze Pulver ein dem weissen Präcipitat entsprechend zusammengesetzter Körper. Das wässrige Ammoniak entzieht dem Calomel die Hälfte des Chlors zur Bildung von Chlorwasserstoffsäure, und zwar entweder durch Zersetzung von Wasser, oder durch Zersetzung von Ammoniak. Im ersten Fall würde sich Quecksilberoxyd bilden und damit ein Theil des Ammoniaks verbinden, im letzten Fall ein Amid von niedriger Stufe entstehen, in beiden Fällen aber noch Calomel (HgCl) in die Verbindung eintreten. Die Formel für den Körper wäre

im ersten Fall:



im zweiten Fall:



und die procentische Zusammensetzung:

	im ersten Fall.		im zweiten Fall.
Quecksilber	87,00	Quecksilber	88,72
Chlor	7,59	Chlor	7,74
Sauerstoff	1,73	Amidogen	3,54
Ammoniak	3,68		<hr/>
	<hr/>		100,00.
	100,00		

Nach der ersten Formel würde der Calomel 97,84, nach der zweiten 95,95 Proc. des schwarzen Pulvers geben. Die Versuche in A gaben 95,79 und 95,66 Proc. Letztere Formel stimmt also mit der Erfahrung, und giebt daher einen ferneren Beweis für die Annahme eines Amids.

Aus Obigem folgt, daß Hennel's Angabe, nach welcher das schwarze Pulver aus 96 Proc. Quecksilber und 4 Proc. Sauerstoff bestehen soll, ganz unrichtig ist.

III. Von der Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd.

Da das Product dieser Verbindung, das mit Verpuffungsvermögen begabte Quecksilberammoniak, für die Theorie der Ammoniakverbindungen von großer Wichtigkeit ist, so verwandte der Verfasser auf die Darstellung und Zerlegung desselben eine ganz besondere Sorgfalt.

Zur Darstellung desselben wurde eine Sublimatlösung mit Kali gefällt, und der gehörig ausgestüfte Niederschlag in wässriges Ammoniak eingetragen und einige Tage damit in Berührung gelassen. Die Farbe desselben wurde nun um vieles heller, aber niemals ganz weifs, wie Fourcroy und Thénard ihn erhalten haben wollen, sondern immer mit einem Stich in's Gelbe. Andere Portionen frisch gefällten Oxyds wurden einige Minuten lang mit Ammoniakflüssigkeit gekocht, bis jede Farbenveränderung aufhörte. Alle diese Producte hatten dieselbe Farbe und dieselben Eigenschaften, daher sie auch ohne Unterschied zu den folgenden Analysen angewandt wurden.

Erhitzt, giebt diefs Ammoniuret viel Ammoniak und Stickgas, auch reichlich Wasser; der Rückstand ist dunkelroth, wie Quecksilberoxyd, nimmt aber beim Erkalten wieder eine weifsliche Farbe an. Sichtlich ist er noch unzersetzt Ammoniuret, welches eben, wie andere Quecksilberverbindungen, in der Hitze roth wird, und beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Die Zersetzung ist offenbar kein blofses Zerfallen in Ammoniak und Quecksilber, sondern vom Anfange bis zu Ende entweichen Wasser, Ammoniak, Stickstoff, Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Auf glühende Kohle geschüttet, verpufft es, aber schwächer als Knallgold. In Salpeter- oder Salzsäure löst es sich leicht.

Die Zerlegung wurde einfach folgendermafsen bewirkt.

A. Das Ammoniuret wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schwefelquecksilber abgesondert, die filtrirte Flüssigkeit eingetrocknet und der Salmiak bestimmt.

I. 72,07 Amm. gab. 70,08 Schwefelquecks. u. 9,21 Salmiak
 II. 67,57 - - 65,37 - - 8,15 -

Ist das Quecksilber als Oxyd im Ammoniuret, so sind hienach die Resultate in 100:

	I.	II.
Quecksilber	83,90	83,48
Sauerstoff	6,63	6,59
Ammoniak	4,07	3,86
Wasser und Verlust	5,40	6,07.

B. 52,22 Gr. in Salzsäure gelöst und mit Zinnchlorür versetzt, gaben 43,74 Gran oder 83,76 Proc. metallischen Quecksilbers.

C. Zur, wenigstens angenäherten, Bestimmung des Wassers wurde das Ammoniuret in einem Retörtchen von hartem Glase, dessen enger und langer Hals in eine mit Kali gefüllte Röhre führte, bis zur Rothgluth erhitzt, so daß das Wasser an das Kali treten, das Quecksilber aber im Retortenhalse bleiben mußte.

12,38 Ammoniuret gaben so 10,35 Quecksilber, 0,67 Wasser und 1,36 Gase als Verlust; die letzteren bestehen aus Sauerstoff und Ammoniak. Berücksichtigt man diess, so sind nach diesem Versuche die Bestandtheile in 100:

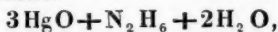
Quecksilber	83,62
Sauerstoff	6,60
Ammoniak	4,39
Wasser	5,39.

Das Mittel aus diesen vier Versuchen giebt für die Zusammensetzung des Ammoniurets in 100:

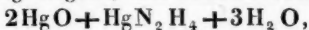
Queck-

		Berechnet.
Quecksilber	83,68	83,72
Sauerstoff	6,60	6,60
Ammoniak	4,10	4,72
Wasser	5,62	4,98.

Der berechneten Zusammensetzung, die, wie man sieht, sehr gut mit der beobachteten übereinstimmt, liegt zum Grunde die Formel:



die, in der Annahme, daß der Stickstoff als Amid in die Verbindung eingehe, sich auch so schreiben läßt:



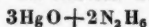
wodurch die Anordnung der Elemente der für das weisse Präcipitat angenommenen analog wird ¹⁾.

III. *Beitrag zur näheren Kenntniss der Zusammensetzung des weissen Quecksilberpräcipitats und einiger anderen analogen Quecksilberverbindungen; von C. Ullgren.*

(K. Vetensk. Acad. Handling. för 1836.)

Eine neuerlich von Kane mit *Mercurius praecipitatus albus* oder sogenanntem Quecksilberoxydsalmiak angestellte Untersuchung, welche zum Zweck hatte, die Zusammensetzung dieses Körpers näher zu bestimmen, und die Ursachen des Widerspruchs in den früher von verschiedenen Chemikern darüber gelieferten Angaben aus-

- 1) Guibourt's Analyse, die einzige über diesen Körper vorhandene, gedenkt des Wassers mit keinem Worte, obwohl dasselbe gewiss wesentlich ist. Ihr Resultat würde der Formel:



entsprechen.

zumitteln, hat mir, da auch durch sie die Frage noch nicht vollständig entschieden zu seyn schien, Veranlassung zu einigen Versuchen gegeben, welche ich das ausgezeichnete Glück hatte grösstentheils in dem Laboratorium und unter der Leitung des Hrn. Freiherrn v. Berzelius ausführen zu können, und welche ich hiemit wage, dem Urtheile der Königl. Academie der Wissenschaften vorzulegen.

Bei der Genauigkeit, welche die analytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung von Chlor und Quecksilber, den Hauptbestandtheilen des Präcipitats, darbieten, ist es wunderbar, dafs die vielen Chemiker, welche einer nach dem andern die Zusammensetzung dieses Körpers auszumitteln gesucht haben, nicht früher sich bemühten, die Ursache der geringen Uebereinstimmung ihrer analytischen Resultate aufzufinden. Erst C. G. Mitscherlich richtete die Aufmerksamkeit hierauf, und zeigte, dafs das Präcipitat vom Wasser zersetzt werde und eine basischere Verbindung bilde. Dadurch war denn die Ursache der Verschiedenheit in den Resultaten der übrigen Chemiker aufgedeckt.

Robert Kane, welcher die Analyse des *Mercurius praecipitatus* und einiger ähnlichen Verbindungen von Chlor und Quecksilber zuletzt wiederholte, hat sich das Verdienst erworben, die Zusammensetzung des Präcipitats am richtigsten bestimmt, und das Verhalten desselben zu Wasser und Alkalien vollständiger als bisher kennen gelehrt zu haben. Seine Analysen, welche mit gröfser Genauigkeit angestellt zu seyn scheinen, stimmen am nächsten mit denen von C. G. Mitscherlich und Guibourt, weichen aber doch von beiden ab, hinlänglich beweisend, dafs die Zusammensetzung des Präcipitats nicht so seyn kann, wie sie sich aus deren Analysen ergibt, oder wenigstens nicht die, welche nach Mitscherlich's Resultaten angenommen und bisher durch die Formel $\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{Hg}$ ausgedrückt wurde. Zum

leichteren Vergleich der Ansichten über die Zusammensetzung des Präcipitats, zu denen Mitscherlich's und Kane's Versuche Anlaß geben, glaube ich hier das Resultat der Analysen beider Chemiker anführen zu müssen:

Mitscherlich erhielt von 100 Th. weissen Präcipitats:

Quecksilber	76,19
Chlor	13,82
Ammoniak	7,10
Sauerstoff	3,01.

Nach der Formel $\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{Hg}$ müßten 100 Th. enthalten:

Quecksilber	74,43
Chlor	13,01
Ammoniak	6,31
Sauerstoff	5,88.

Kane fand:

Quecksilber	78,60
Chlor	13,85
Ammoniak	6,77
Hygroskop. Wasser	} 0,78
Sauerstoff u. Verlust	

Keine dieser Analysen berechtigt also, das weisse Präcipitat als bestehend aus 1 At. Salmiak und 2 At. Quecksilberoxyd anzusehen. Dagegen stimmt Mitscherlich's Analyse näher mit der Formel $\text{HgCl} + \text{HgNH}^3$, nach welcher erhalten werden müßten:

Quecksilber	77,00
Chlor	13,45
Ammoniak	6,51
Sauerstoff	3,04.

Gegen diese Ansicht spricht aber wieder der Umstand, daß Kane bei mehrfach wiederholten Analysen eine so geringe Menge Sauerstoff erhalten hat, daß man denselben nur mit geringer Wahrscheinlichkeit als we-

sentlichen Bestandtheil des Präcipitats ansehen kann. Auf diesen Umstand hat auch Kane mit Recht großes Gewicht gelegt, und zugleich, darauf gestützt, der Ansicht den Vorzug gegeben, daß das Präcipitat kein Quecksilberoxyd ^{hydroxyd} enthalte, sondern eine Verbindung von Quecksilberoxyd und Quecksilberamid sey, unter Amid den Körper verstanden, welcher in das Benzamid, 2 At. Oxamid u. s. w. eingeht, und aus 1 At. Stickstoff und Wasserstoff besteht.

Nach der letzteren Ansicht, d. h. nach der Ansicht, daß das Präcipitat $= \text{HCl} + \text{HgNH}^2$ wäre, müßten 100 Th. desselben geben:

Quecksilber	79,73
Chlor	13,93
Ammoniak	6,73 = 6,34 Amid.

Mit dieser Formel stimmt Kane's Analyse auf eine befriedigende Weise, und noch mehr, wenn man, wegen der, obwohl höchst geringen, Menge Wasser, welche beim|Versuche erhalten wurde, sich den Argwohn erlaubt, daß das zur Analyse angewandte Präcipitat nicht vollständig getrocknet war, was natürlicherweise auf die Menge der bei der Analyse erhaltenen Producte, besonders des Quecksilbers, verringern einwirken mußte.

Kane's Versuche geben der Vorstellung, daß Quecksilberamid mit Quecksilberchlorid im Präcipitat vereinigt sey, viele Wahrscheinlichkeit; allein bei einer Frage von so delicateser Natur kann diese Ansicht nicht eher für gültig erachtet werden, als bis die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Verbindung vollständig durch Versuche erwiesen ist. Kane hat dergleichen Versuche nicht angestellt, sondern die Bestätigung seiner Ansicht künftigen Untersuchungen über das Verhalten anderer Metalle zum Ammoniak überlassen. Klar ist indeß, daß solche Untersuchungen, auch wenn sie mit der von Kane angewandten Sorgsamkeit angestellt würden, doch leicht Zweifel übrig lassen könnten, besonders weil, ich glaube,

keins der übrigen Metalle sich besser als das Quecksilber zur Entscheidung dieser Frage eignet. Ist dagegen die Frage durch Versuche mit einem solchen Metalle, welches in diesem Falle als sichere Resultate liefernd angezehen werden kann, entschieden worden, so dient hernach die Analogie als Richtschnur zur Beurtheilung des Verhaltens anderer Metalle, bei denen der Versuch nicht mit Sicherheit entscheiden kann.

Die von mir mit dem Präcipitat angestellten Versuche hatten also die Absicht zu entscheiden, ob dasselbe Sauerstoff enthalte oder nicht. Ich bin dabei von dem Gesichtspunkt ausgegangen, dafs, wenn das Präcipitat Quecksilberchlorid verbunden mit Quecksilberoxydammoniak enthalte, bei Hinüberleitung von trockenem Chlorwasserstoffgase über dasselbe, Wasser und folglich flüssige Salzsäure gebildet werden müsse, dafs dagegen, wenn das Präcipitat Quecksilberchlorid verbunden mit Quecksilberamid enthalte, weder Wasser noch flüssige Salzsäure entstehen könne. Die Wägung des Rückstands giebt überdies eine Controle, weil man nach der Ammoniakformel einen geringeren Rückstand als nach der Amidformel erhalten mufs.

Da, nach Kane's Erfahrung, das weifse Präcipitat vom kalten Wasser allmählig und vom warmen Wasser ganz schnell in eine basische Verbindung verwandelt wird, so habe ich es mir angelegen seyn lassen, zur Analyse ein von dieser Einmischung freies Präcipitat zu erhalten. Ich habe daher das Präcipitat im unvollkommen ausgewaschenen Zustande, also noch verunreinigt mit Salmiak, angewandt; diese Verunreinigung konnte keinen andern Einflufs auf das Resultat ausüben, als dafs er den Verlust unbedeutend gröfser machte, als er sonst gewesen seyn würde.

Das Präcipitat legte ich in eine von zwei Kugeln, geblasen aus einem Glasrohr, welches so gebogen war, dafs die Kugeln in eine Schale mit Wasser getaucht

werden konnten. Während der Erhitzung wurde mittelst eines Blasebalgs über Chlorcalcium getrocknete Luft durch die Kugeln geleitet. Als das Präcipitat nichts mehr an Gewicht verlor, wurde es zur Analyse gewogen und darauf einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgase ausgesetzt, nachdem zuvor die Feuchtigkeit, welche es möglicherweise beim Wägen absorbiert haben könnte, durch erneutes Einblasen von trockner Luft ausgetrieben worden war. Während das Chlorwasserstoffgas, welches aus umkrystallisirtem und geschmolzenem Chlornatrium mit destillirter Schwefelsäure entwickelt worden war, durchströmte, wurde das Präcipitat erhitzt, anfangs nur bis 100° , indefs fast eine Stunde lang, dann aber allmählig stärker, bis die Masse vollkommen geflossen war; sie bildete eine durchsichtige Flüssigkeit, welche aus Quecksilberchlorid und Salmiak bestand. Beachtet man beim Erhitzen diese Vorsicht nicht, so geschieht es leicht, daß Theile vom Präcipitat, welche nahe an den Wänden der Kugel liegen und die Hitze am schnellsten bekommen, zersetzt werden, ehe das Chlorwasserstoffgas die Masse durchdrungen hat; das Präcipitat wird dann an diesen Stellen gelb und verwandelt sich in Calomel, wie wenn es für sich erhitzt wird. Während der Operation bildete sich eine höchst geringe Menge eines Sublimats, welcher Salmiak und Quecksilberchlorid enthielt, aber keine Spur von flüssiger Salzsäure konnte entdeckt werden. Nachdem hinlänglich Chlorwasserstoffgas durchgeleitet worden, wurde das überflüssige Gas durch trockne Luft ausgetrieben, und darauf die Glasröhre mit den Kugeln gewägt.

I.	Gewicht des Präcipitats nach Trocknung	
	im Wasserbade	= 0,807
	Gewicht des Products nach Hinüberlei-	
	tung von Chlorwasserstoffgas	= 1,029
II.	Gewicht des Präcipitats	= 1,350
	Gewicht des Products	= 1,736.

Bei dem ersten Versuch hätte, nach der Amidformel, 1,038 Rückstand erhalten werden müssen, denn:

$$\frac{(\text{HgCl} + \text{HgNH}^2)}{3176,289} : \frac{(\text{HgCl} + \text{HgNH}^2) + 2\text{ClH}}{4086,549} = 0,807 : x$$

$$x = 1,038;$$

während nach der Ammoniakformel der Rückstand hätte 1,0027 wiegen müssen, denn:

$$\frac{\text{HgCl} + \text{HgNH}^3}{3288,76} : \frac{(\text{HgCl} + \text{HgNH}^3) - 100 + \text{Cl} + \text{HCl}}{4086,549} = 0,807 : x = 1,0027.$$

Bei dem letzteren Versuch hätte der Rückstand wiegen müssen, nach der Amidformel: 1,747, nach der Ammoniakformel aber nur 1,687.

Hieraus folgt nun deutlich, daß das Präcipitat keinen Sauerstoff enthält. Aber es bleiben noch anderweitige Fragen in Betreff der Zusammensetzung des Präcipitats zu beantworten übrig. Bekanntlich absorbirt der Calomel Ammoniakgas, und bildet damit eine Verbindung, welche auf 1 Atom Quecksilberchlorür 1 Doppelatom Ammoniak enthält. Dieser Körper ist schwarz und zerfällt wieder in Calomel und Ammoniak, wenn man ihn entweder an der Luft liegen läßt oder gelinde erhitzt. Nun fragt sich: Ist das Präcipitat eine mit diesem Körper isomerische Verbindung, und hat es seine größere Beständigkeit und seine Verschiedenheit in den Eigenschaften seiner Bildungsweise zu denken.

Wäre dies der Fall, so müßte ersichtlich, damit sich ein solcher sauerstofffreier Körper aus Quecksilberchlorid und Ammoniakflüssigkeit bilden könnte, nothwendig Stickgas entwickelt werden, weil in diesem Fall ein Theil des Ammoniaks seinen ganzen Wasserstoffgehalt an einen anderen Theil Ammoniak abgeben müßte, zur Bildung des Ammoniums, welches sich mit dem Chlor der Hälfte des Quecksilberchlorids verbände. Allein bei der Bildung des Präcipitats, nach der bekannten Methode, entwickelt sich durchaus kein Stickgas; die Entstehung

desselben muß also unwiderleglich darauf beruhen, daß 2 Atome Ammoniak 1 Atom Ammonium bilden, und dieses sich mit dem halben Chlorgehalt von 2 At. Quecksilberchlorid zu Salmiak vereinigt, worauf 1 At. Amid übrig bleibt, welches sich mit dem rückständigen Quecksilber und Chlor zu Quecksilberchlorüramid verbindet, oder, was wahrscheinlicher ist, zu einer basischen Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberamidid. Zweitens müßte, wenn man Chlorwasserstoffgas über Präcipitat leitet, Calomel übrig bleiben; allein dies geschieht nicht, wie schon erwähnt, sondern der Rückstand, welcher in der Hitze flüssig ist (was beim Calomel nicht der Fall seyn könnte), löst sich in Wasser und ist Quecksilberchlorid, wie es seyn muß, wenn das Präcipitat eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberamidid ist.

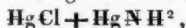
Die andere Frage, welche aufgeworfen werden könnte, wäre die: Ob nicht das Präcipitat im Bildungszustande Quecksilberoxydammoniak enthielte, und dieses erst beim Trocknen bei 100° zerstört wurde, in der Weise, daß 1 Atom Wasser sich bildete und fortginge, während das Quecksilberamidid-Chlorid zurückbliebe. Aber auch dieses ist nicht der Fall, weil das Präcipitat, welches unter der Luftpumpe vollständig ausgetrocknet worden ist, nichts verliert, wenn es bis 100° erhitzt wird. Aus den eben angeführten Thatfachen möchte es wohl vollständig bewiesen seyn, daß das weiße Präcipitat wirklich Amid enthält, dessen Gegenwart bisher nur hypothetisch war.

Ein dem Präcipitat analoger Körper, welcher Quecksilberchlorür enthält, bildet sich, wenn Calomel eine Weile mit Aetzammoniak erhitzt wird. Noch feucht ist er schwarz, wird aber beim Trocknen schwarzgrau. Auch über diesen Körper, dessen procentische Zusammensetzung von Kane bestimmt worden, habe ich Salzsäuregas geleitet, auf die beim Präcipitat genannte Weise. Das Gas wurde bei etwa 50° C. mit Leichtigkeit absor-

birt, und die Masse wurde weiß. Gegen Ende der Operation wurde die Temperatur allmähig erhöht, bis sich Calomel anfang zu sublimiren; von flüssiger Salzsäure konnte keine Spur entdeckt werden.

1,407 von dem im Wasserbade getrockneten schwarzgrauen Körper gaben nach Hin- überleitung von trockenem Salzsäuregas	1,633
Nach der Amidformel hätten erhalten wer- den müssen	1,631
Nach der Ammoniakformel	1,571

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist also:



womit auch das Resultat von Kane's Analyse so nahe wie möglich übereinstimmt.

Ich erwähnte zuvor, daß das Präcipitat durch Behandlung mit Wasser zersetzt wird in Salmiak und eine basischere Verbindung, welche, nach Kane's Versuchen, halb so viel Chlor und doppelt so viel Quecksilber als das Präcipitat, und, wie dieser, Stickstoff und Wasserstoff enthält. Ungeachtet nun alle Wahrscheinlichkeit in der Vorstellung liegt, daß der Stickstoff und Wasserstoff hier, wie beim Präcipitat, als Amid, und nicht als Ammoniak vorhanden sind, weil im letzteren Falle die Entstehung des besagten Körpers auf entgegengesetzten Verwandtschaftsäußerungen, als die der Bildung des Präcipitats zum Grunde liegenden, beruhen müßte, so habe ich doch geglaubt, dieß durch directe Versuche entscheiden zu müssen, sowohl wegen des Interesses, welches die sichere Kenntniß der Zusammensetzung dieses Körpers an sich besitzt, als auch wegen der daraus fließenden Anleitung zur richtigeren Beurtheilung der Zusammensetzung verschiedener basischen Quecksilber-Sauerstoffsalze, die man bisher für ammoniakhaltig angesehen hat. Ich werde daher ein Paar einfache Versuche anführen, welche ich hoffe für hinlänglich beweisend beach-

tet werden, daß Wasserstoff und Stickstoff als Amid in den besagten Körper eintreten.

1) Der gelbe Körper, welcher durch Behandlung des Präcipitats mit Wasser erhalten wird, wurde bis 90° oder 100° C. erhitzt, in einer Flasche mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure, welches im Wasserbade zuvor von aller salpetrigen Säure befreit worden war, und noch warm darauf gegossen wurde. Nachdem die Einwirkung eine Weile gedauert hatte, fing eine reichliche Entwicklung von salpetriger Säure an. Daß die rothen Dämpfe nicht von einer Zersetzung der concentrirten Salpetersäure mit dem gebildeten salpetersauren Ammoniak herrührten, davon überzeugte ich mich dadurch, daß eine Quantität trocknen salpetersauren Ammoniaks fast eben so groß als die zum Versuch genommene Menge Quecksilbersalz, nach halbstündlicher Erwärmung mit concentrirter Salpetersäure im Wasserbade, nur dem Geruch nach salpetriger Säure gab, aber keine rothen Dämpfe; auf dieselbe Weise behandelte ich krytallisirtes Quecksilberchlorid mit Salpetersäure, ohne aber Geruch oder Dämpfe von salpetriger Säure entdecken zu können.

2) Oxydbasisches Quecksilberchlorid, $\text{HgCl} + 3\text{Hg}$, welches, wie die Formel zeigt, dieselbe Anzahl Quecksilber- und Chloratome enthält, wie der gelbe Körper, und welches durch Kochen von Quecksilberoxyd mit Ueberschuß von Quecksilberchlorid erhalten war, wurde, nach vorheriger Trocknung bei 100° C., bis zu einer Temperatur von etwa 150° C. in einem Strom von trockenem Ammoniakgas erhitzt. Dabei bildeten sich Wasser und ein gelber Körper von ganz gleichem Ansehen mit dem, welcher durch Zersetzung des Präcipitats mit Wasser oder Alkali entsteht. Auch stimmte er in den Eigenschaften mit ihm überein. Behandelt mit einer Lösung von Aetzkali, entwickelte er auch kein Ammoniak, selbst nicht bei Erhitzung. Diefes Verhalten steht in voll-

kommener Uebereinstimmung mit dem Resultat des hier angeführten Versuchs; denn aus demselben erhellt, daß die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff, zur Wasserbildung, und die des Quecksilbers zum Amid größer ist als die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Sauerstoff; deshalb erfolgt auch bei Zusatz von Kali keine Wasserzersetzung, ohne welche hier wiederum kein Ammoniak entwickelt werden kann. Dagegen entwickelt der Körper Ammoniak mit KS, sich in Schwefelquecksilber verwandelnd, und mit Salpetersäure giebt er rothe Dämpfe aus. Die salpetrige Säure hat also in diesen beiden Versuchen auf keine andere Weise entstehen können, als durch die Gegenwart von metallischem Quecksilber, welches sich auf Kosten der Salpetersäure oxydirte. Nachdem der Versuch solchergestalt gezeigt, daß metallisches Quecksilber in der Verbindung vorhanden, ist auch zugleich bewiesen, daß Wasserstoff und Stickstoff als Amid darin enthalten sind, aus Gründen, die durch die Betrachtung der Zusammensetzung des Präcipitats, aus welchem der gelbe Körper entsprungen, Jedem ohne besondere Auseinandersetzung deutlich seyn müssen.

Nachdem der Versuch nunmehr handgreiflich ergeben, daß das Quecksilberamid in Verbindung mit Quecksilberoxyd existiren kann, muß ungezwungen die Vermuthung entstehen, daß die, durch Einwirkung des Ammoniaks auf das salpetersaure Quecksilberoxydul und Oxyd entstehenden basischen Verbindungen von ganz analoger Beschaffenheit wie die hier beschriebenen sind. Wie bekannt, hat C. G. Mitscherlich, welcher die meisten dieser Verbindungen untersuchte, sie als zusammengesetzt aus wasserfreiem salpetersauren Ammoniak (NH^+N) und Oxydul oder Oxyd betrachtet. Allein die Unwahrscheinlichkeit, daß sich, bei Gegenwart von Wasser, wasserfreies Ammoniaksalz bilde, oder, wenn wir diese Verbindungen als zum Theil basisch von Ammoniak betrach-

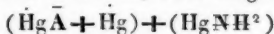
ten, daß das Begehren von NH^3 , als Substitut für Quecksilberoxyd oder Oxydul in ein basisches schwerlösliches Salz einzutreten, größer sey als dessen Verwandtschaft zum Wasser, wenn solches zugegen ist, um damit Ammoniumoxyd zu bilden, und sich sodann mit der Säure oder dem Oxyd zu verbinden, was nach der Theorie geschehen müßte, spricht überdiß dafür, daß diese Verbindungen eher Amid als Ammoniak enthalten, nachdem wir nämlich durch die Analyse wissen, daß sie kein Wasser enthalten, und folglich auch kein Ammoniumoxyd.

Ich habe indess keine Versuche mit diesen salpetersauren Salzen angestellt, aus Furcht, die anwesende Salpetersäure möchte durch ihre Einwirkung auf die anzuwendenden Reagenzien zu verwickelten Resultaten Anlaß geben. Statt dessen habe ich den Versuch mit einem basisch schwefelsauren Salz angestellt, welches nach der Analyse 4 At. Quecksilber und 1 At. Schwefelsäure enthält. Dieses Salz bekommt man durch Behandlung von neutralem schwefelsauren Quecksilberoxyd mit ätzendem Ammoniak, in Gestalt einer weißen Masse, welche frisch gefälltem Zinnoxid gleicht, und nach dem Trocknen sich etwas in's Gelbe zieht. Dasselbe Salz entsteht, wenn man die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Ueberschuß an Ammoniak enthält, langsam abdunsten läßt oder mit Wasser fällt, oder endlich, wenn man *Turpethum minerale* ($\text{Hg}^3\ddot{\text{S}}$) in der Wärme mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt, bis der Rückstand weiß ist. Im letztgenannten Fall beruht die Bildung der basischen Verbindung auf der Eigenschaft des schwefelsauren Quecksilberoxyds, mit schwefelsaurem Ammoniak ein lösliches Salz zu geben, so daß bei dieser Gelegenheit aus 2 At. $\text{Hg}^3\ddot{\text{S}}$ und 3 At. $\text{NH}^4\ddot{\text{S}}$ entstehen 1 At. $(\text{Hg}\ddot{\text{S}} + 2\text{Hg} + \text{HgNH}^2) + 2\text{At.}(\text{Hg}\ddot{\text{S}} + \text{NH}^4\ddot{\text{S}})$. Ein weniger basisches Salz habe ich nicht darstellen gekonnt, falls es sich

nicht bei Hinleitung von Ammoniakgas über trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet, wobei die Masse grau wird, ohne dafs Wasser entsteht, was zu beweisen scheint, dafs eine dem *Mercurius praecipitatus* analoge Verbindung neben schwefelsaurem Ammoniumoxyd erzeugt wird. Das basisch schwefelsaure Salz entwickelte Ammoniak mit KS, aber nicht mit Aetzkalilauge; ein Verhalten, welches bei allen bisher bekannten Quecksilberamidsalzen, die 4 At. Metall enthalten, sich darbietet. Um das Salz auf Amid zu prüfen, leitete ich, während es im Wasserbade erhitzt wurde, schwefelsaures Gas darüber, in der Absicht, es dadurch in schwefligsaures Quecksilberoxydul zu verwandeln, und das Gewicht des Products zu bestimmen, das natürlich verschieden seyn mußte, je nachdem das Salz Amid oder Ammoniak enthielt. Allein im Laufe dieser Operation wurde auch ein Theil des gebildeten Oxydulsalzes reducirt, so dafs auf diese Weise kein Resultat erhalten wurde. Als dagegen das Salz auf zuvor genannte Weise mit concentrirter Salpetersäure behandelt wurde, entwickelten sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure, und in der Lösung fand sich Ammoniak. Hieraus und aus den beim gelben Körper angeführten Gründen folgt, dafs auch dieses Sauerstoffsalz Amid enthält, und dafs dessen Formel ist: $\text{=HgS} + 2\text{Hg} + \text{HgNH}^2$. Das Resultat der Einwirkung von Salpetersäure auf diese Art Salze halte ich für so entscheidend, dafs ich mich jedes Versuchs zur quantitativen Bestimmung der in ihnen enthaltenen Menge von Stickstoff und Wasserstoff überheben zu können glaubte. Ich habe die Untersuchung nicht auf ähnliche, mit anderen Säuren gebildete Quecksilbersalze ausgedehnt, weil die von mir bei dem oben beschriebenen Salze erhaltenen Resultate mit grofser Wahrscheinlichkeit als gültig für alle ähnliche, durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit entstehende Quecksilbersalze angesehen werden können. Ich habe mich daher mit dem allgemeinen Re-

sultat begnügt, besonders da meine Untersuchung nur darauf abzielte, ein solches zu erhalten.

Ob endlich die angeführten Verbindungen als Doppelsalze betrachtet werden müssen oder als basische Salze, worin das Quecksilberamidid ganz oder zum Theil das Oxyd ersetzt, muß noch unentschieden bleiben. Indefs dürfte, meiner Meinung nach, der Ansicht, zufolge welcher die Quecksilberamid-Verbindungen basische Salze sind, bis weiteres der Vorzug gelassen werden, da nach der anderen Vorstellungsweise alle die Salze, welche 3 Atome Quecksilber enthalten, z. B. die meisten von denen, welche neuerlich Harff mit Pflanzensäure darstellte, und welche, obwohl durch Versuche nicht erwiesen ist, daß sie Amid enthalten, mit aller Wahrscheinlichkeit als analog den zuvor beschriebenen Salzen angesehen werden können, Doppelverbindungen seyn würden von einem neutralen Sauerstoffsalz und einem sauerstoffbasischen Amidsalz, oder umgekehrt, z. B.:



— ein Verbindungsverhältniß, das wenigstens bisher ungewöhnlich ist ¹⁾).

- 1) Schließlich sey hier bemerkt, daß Berzelius in seinem neuesten Jahresberichte, bei Gelegenheit der Anführung von Kane's und Ullgren's Untersuchungen, den Vorschlag macht, dem Körper NH^2 den Namen *Amid* zu lassen (also nicht *Amidogen* zu nennen, wie Kane gethan), die Verbindungen desselben aber, die den Chlorüren und Chloriden entsprechen, *Amidür* und *Amidid* zu nennen.

P.

IV. Beiträge zur organischen Chemie; von C. Löwig.

Einwirkung des Kaliums auf Weingeist¹⁾.

Wird Kalium mit wasserfreiem Weingeist in Berührung gebracht, so findet sogleich eine starke Entwicklung von Wasserstoffgas statt. Die Einwirkung des Kaliums ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden, weshalb der Apparat, in welchem der Versuch vorgenommen wird, kalt gehalten werden muß. Hat man nach und nach so viel Kalium mit dem Weingeist in Berührung gebracht, daß kein Gas mehr entweicht, so erhält man nach dem Erkalten eine weiße krystallinische Masse; diese schmilzt schon in ganz gelinder Wärme, und wird sie bis auf 60° bis 80° erwärmt, so verflüchtigt sich eine nicht unbedeutende Quantität Weingeist. Diese krystallinische Verbindung läßt sich daher als zusammengesetzt aus einer organischen Verbindung mit Kali und unzersetztem Weingeist betrachten. Erhält man, selbst bei einer Temperatur, bei welcher sich die Kaliverbindung zu zersetzen beginnt, keinen Weingeist mehr, so kann man dieselbe für rein betrachten. In diesem Zustande erscheint die Kaliverbindung als eine weiße, sehr lockere, geruchlose, stark ätzende Masse, welche

- 1) Die Versuche, welche den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung ausmachen, sind von mir schon vor 7 bis 8 Monaten angestellt worden. Schon im Juli habe ich die Resultate Gmelin in Heidelberg, so wie mehreren Gelehrten in Berlin mitgetheilt. Erst von Hrn. Mohr in Coblenz erfuhr ich, daß auch Liebig im Julihefte der Annalen Einiges über die Einwirkung des Kaliums auf Weingeist mitgetheilt habe, und die neue Verbindung als Aetherkali betrachte. Jedoch war im November das Juliheft in Zürich noch nicht angekommen.

bei einer gewissen Temperatur schmilzt, und noch höher erhitzt, sich unter Entwicklung von brennbarem Gase und Zurücklassung einer schwarzen, pyrophorischen, ätzenden Masse vollständig zerlegt. Wird die reine Kaliverbindung mit etwas Wasser zusammengebracht, so zersetzt sie sich augenblicklich, unter Bildung von Weingeist und Kalihydrat. Setzt man dieselbe einige Zeit der Luft aus, so färbt sie sich gelb, und liefert dann, bei der Destillation mit Phosphorsäure, eine nicht unbedeutende Menge Essigsäure. Zersetzt man Weingeist mit Kalium, und fügt man sogleich nach beendigter Reaction etwas Phosphorsäure zur rückständigen Flüssigkeit, so bleibt nach dem Abdampfen reines phosphorsaures Kali, und es verdunstet nichts anderes als wässriger Weingeist.

Die mitgetheilten Erscheinungen treten aber nur dann auf die angegebene Weise ein, wenn die Versuche so schnell als möglich beendigt werden. Je länger sie dauern, je länger nämlich der noch unzersetzte Weingeist mit der neugebildeten Kaliverbindung in Berührung bleibt, desto verwickelter werden dieselben. Die Masse färbt sich dann gelb, es bildet sich Essigsäure, wahrscheinlich Aldehydharz etc. Auch ist eine vollständige Abhaltung der Luft und die Anwendung von vollkommen wasserfreiem Weingeist nothwendige Bedingung zur Darstellung der reinen Kaliverbindung. Ist diese vollständig vom Weingeist getrennt, so kann man sie lange unverändert aufbewahren. Bringt man sie nach mehreren Wochen mit Wasser in Berührung, so erhält man, aufser Weingeist und Kali, kein anderes Product.

Zusammensetzung und Natur der Kaliverbindung.

Eine Elementaranalyse läßt sich mit der Verbindung nicht vornehmen, weil das Kali eine genaue Bestimmung der Kohlensäure nicht zuläßt. Die Zusammensetzung kann aber auf rein theoretischem Wege ermittelt

telt werden. Die Menge des Wasserstoffs, welche durch die Einwirkung des Kaliums frei wird, muß sich nämlich zum Sauerstoff, welcher mit dem Kalium in Verbindung geht, verhalten wie im Wasser, weil die Kaliverbindung, mit Wasser zusammengebracht, wieder Weingeist liefert, was nur durch Wasseraufnahme erfolgen kann. Es entsteht nun die Frage: Entzieht das Kalium dem Weingeist ein oder zwei Atome Sauerstoff? Wird zuerst angenommen, das Kalium entziehe dem Weingeist zwei Atome Sauerstoff, so muß eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Kali erhalten werden, und diese Verbindung wird, wenn sie einer trocknen Destillation bei sorgfältig abgehaltener Luft unterworfen wird, einen Rückstand, bestehend aus Kohle und reinem Kali, hinterlassen müssen. Nimmt aber das Kalium aus dem Weingeist nur ein Atom Sauerstoff auf, so wird die gebildete Kaliverbindung, bei abgehaltener Luft zerstört, einen Rückstand geben müssen, der außer Kohle und Kali auch kohlen-saures Kali enthält. Letzteres findet nun in der That auch statt. Ich habe die Zersetzung der Verbindung auf die Weise vorgenommen, daß ich durch den Apparat, in welchem dieselbe vorgenommen, während der ganzen Dauer der Operation trocknes Wasserstoffgas leitete. Zugleich war die Einrichtung getroffen, daß die Säure, durch welche die Kohlensäure abgeschieden wurde, mit der zersetzten Masse in Berührung gebracht werden konnte, ohne den Apparat zu öffnen. Die Menge Kohlensäure, welche sich bei diesem Versuche entwickelte, war nicht unbedeutend.

Zwei Ansichten über die Art, wie die Bestandtheile im Weingeist unter einander verbunden seyn können, haben sich in neuerer Zeit geltend gemacht, welche beide gleich viele Gründe für und gegen sich haben. Nach der einen ist der Weingeist das Hydrat des Aethyloxyds (Aethers), nach der andern das Doppel-Hydrat eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs. Fragt man: Spricht

das Verhalten des Kalium zum Weingeist zu Gunsten der einen oder andern Ansicht, so muß diese Frage, wie eine kurze Betrachtung zeigen wird, mit Nein beantwortet werden.

Nehmen wir zuerst an, der Weingeist sey das Hydrat des Aethers, und der Aether selbst ein Oxyd, so ist die Erklärung des Vorgangs folgende: das Kalium zersetzt das Hydratwasser, es entweicht Wasserstoffgas unter gleichzeitiger Bildung von Kali, welches sich mit dem frei gewordenen Aether verbindet. Die Kaliverbindung ist demnach Aetherkali, in welchem der Aether die Stelle des Wassers im Kalihydrat vertritt. Kommt dieses Aetherkali mit Wasser zusammen, so nehmen Kali und Aether Wasser auf, wodurch Kalihydrat und Weingeist gebildet werden.

Huldigt man aber der Ansicht, der Weingeist sey das Doppel-Hydrat von Kohlenwasserstoff, so kann man entweder annehmen, das Kalium zersetze 1 Atom Wasser und das gebildete Kali vereinige sich mit dem zweiten Atom zu Kalihydrat, welches mit dem Kohlenwasserstoff in Verbindung geht, oder man betrachtet die Kaliverbindung als bestehend aus 1 Atom Kali, 1 Atom Kohlenwasserstoff und 1 Atom Wasser, und läßt es dahingestellt, ob das Wasser mit dem Kali oder dem Kohlenwasserstoff verbunden sey. Man wird gegen diese Ansicht zwar einwenden, daß das Kalium auf den Aether nicht einwirke, was doch nothwendig stattfinden müsse, wenn der Aether und der Weingeist Hydrate desselben Kohlenwasserstoffs wären. Dagegen aber läßt sich erinnern, daß wasserfreies Kali mit dem Kohlenwasserstoff keine Verbindung bilden kann, überhaupt zum Bestehen einer solchen 1 At. Wasser nöthig ist, daher auch keine Zersetzung erfolgen kann. Es könnte nämlich zwischen dem Kalium und Aether dasselbe Verhalten eintreten, wie zwischen dem Kupfer und anderen Metallen, und dem ersten Hydrate der Salpetersäure.

Man hat viel Gewicht auf die Zersetzung des Weingeistes durch Fluorborgas in Aether, Boraxsäure und Flussspathsäure gelegt. Man glaubt diese Zerlegung spreche direct zu Gunsten der ersteren Ansicht, weil der Aether durch diesen Körper nicht zerlegt wird. Dieses Verhalten läßt sich aber auch zum Vorthail der anderen Meinung auslegen. Der Weingeist löst nämlich das Fluorborgas in sehr großer Menge auf, der Aether aber nicht. Leitet man dieses Gas in Aether, so steigen die Blasen sogleich durch denselben; deshalb ist auch keine Zersetzung möglich.

Man hat ferner angeführt, das ölbildende Gas gebe mit Wasser weder Weingeist noch Aether, und die Verbindung desselben mit Chlor bestehe nicht aus ölbildendem Gase und Chlor, sondern aus Chlorwasserstoff und Chloraldehyden. Abgesehen davon, daß aus dem Umstande, daß aus Wasser und ölbildendem Gase weder Weingeist noch Aether gebildet wird, nichts gefolgert werden kann, so ist es übrigens gar nicht nöthig, ölbildendes Gas im Weingeist anzunehmen, weil eben so gut ein anderer Kohlenwasserstoff substituirt werden kann; und aus der Zersetzung der holländischen Flüssigkeit durch Kali läßt sich nicht folgern, daß dieselbe schon vor der Zersetzung aus Chlorwasserstoff und Chloraldehyden zusammengesetzt war; denn diese Körper lassen sich auch sehr gut als Zersetzungsproducte, bedingt durch die Einwirkung des Kalis, betrachten.

Das Verhalten des Kaliums zum Weingeist beweist direct, daß derselbe ein Hydrat von Aether ist. Ob aber der Aether gleichfalls ein Hydrat oder ob er ein Oxyd sey, darüber giebt dieses Verhalten keinen Aufschluß.

Verhalten der zusammengesetzten Aetherarten zum Kalium.

Es schien mir interessant zu untersuchen, ob das Kalium die Verbindungen des Aethers mit den Säuren auf ähnliche Weise zersetze, wie der Weingeist, ob dasselbe nämlich, wie bei dem letzteren auf das Wasser, bei der ersteren auf die Säure einwirke. Die Versuche, die ich in dieser Beziehung mit dem Essigäther, Ameisenäther, Kleeäther und einigen anderen vorgenommen habe, haben diese Ansicht vollkommen bestätigt. Es zeigen sich bei diesen Zersetzungen sehr interessante Erscheinungen, von denen ich bei einer anderen Gelegenheit sprechen werde. Auch einige Wasserstoffnaphten habe ich mit Kalium in Berührung gebracht. Auf die Schwefelwasserstoffnaphta wirkt dasselbe bei der gewöhnlichen Temperatur nicht ein; dagegen entzieht es der Chlorwasserstoffnaphta das Chlor, und zwar ohne Entwicklung von *Wasserstoffgas*. Vielleicht läßt sich aus diesem Verhalten und aus der Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist und Aceton etwas zu Gunsten der Aethyltheorie ableiten.

o Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist.

Viele Untersuchungen, welche seit einigen Jahren im Gebiete der organischen Chemie von einigen Chemikern vorgenommen wurden, sind in der Absicht angestellt, eine Analogie zwischen dem Weingeist und einigen anderen bekannten organischen Verbindungen nachzuweisen. Die Bemühungen dieser Chemiker sind nicht unbelohnt geblieben; denn bereits besitzen wir einen Holzweingeist, Aethylweingeist, Acetonweingeist, Indigweingeist etc.

Die Untersuchungen von Dumas und Peligot über den Holzgeist haben dargethan, daß dieser Körper in der That in seinen Verbindungs- und Zersetzungs-Erscheinungen auf eine auffallende Weise mit dem Weingeist

übereinkommt, und als ein wirklicher Alkohol angesehen werden kann. Die Untersuchungen dieser Chemiker wurden namentlich von Kane und Gregory theils wiederholt, theils erweitert, und die Resultate, welche dieselben erhielten, haben die theoretischen Ansichten von Dumas und Peligot über die Natur des Holzgeistes bestätigt. Sind wir auch nicht im Stande die Anordnung der kleinsten Theilchen, aus welchen eine chemische Verbindung besteht, direct in denselben zu erkennen, so werden wir doch keinen Augenblick im Zweifel seyn, die Frage, ob im Kalihydrat dieselbe Anordnung der kleinsten Theile stattfindet, wie im Natronhydrat, mit Ja zu beantworten. Eine vernünftige Einwendung gegen diese Ansicht wird sicher nicht gemacht werden, denn alle Verbindungs- und Zersetzungs-Verhältnisse, welche die eine dieser Substanzen darbietet, zeigt ganz sicher auch die andere. Bei Betrachtung der Verbindungsart der Elemente in den organischen Körpern, müssen wir so viel als möglich von den bekannten Gesetzen und Erscheinungen ausgehen, welche uns die unorganische Chemie gelehrt und gezeigt haben. Bei Betrachtung der organischen Verbindungen, in welchen die Atomverhältnisse viel complicirter sind, wie bei den unorganischen, wird der Phantasie immer mehr Spielraum gegeben bleiben, in Betreff der Verbindungsart der Elemente, wie bei den letzteren. Aber es unterliegt keinem Zweifel, daß immer mehr Mittel aufgefunden werden, durch welche, wenn es sich darum handelt, in verschiedenen organischen Verbindungen gleiche Verbindungsverhältnisse der Elemente anzunehmen, dieß ausgemittelt werden kann.

Handelt es sich darum, in der organischen Chemie Verbindungen, sey auch die absolute oder relative Anzahl der Atome verschieden, als analog zusammengesetzt zu betrachten, soll z. B. nachgewiesen werden, daß zwei organische Verbindungen in demselben Verhältnisse zusammen stehen, wie Kalihydrat und Natronhydrat, so muß

natürlich untersucht werden, ob gewisse einfache Reagentien, mit beiden Verbindungen zusammengebracht, gleiche Zersetzungs-Erscheinungen hervorbringen. Ist dieß nicht der Fall, so hört alle Analogie von selbst auf.

Das Verhalten des Kaliums zum Weingeist ist so bezeichnend, daß man wohl, wie schon angedeutet wurde, über die Frage: ob derselbe ein Hydrat des Aethers sey, nicht in Zweifel seyn kann. Man kann durch das Kalium dem Weingeist 1 Atom Wasser entziehen, und fügt man zu der dadurch entstandenen Verbindung wieder 1 Atom Wasser, so erhält man wieder Weingeist. Ist nun in der That der Holzgeist eine dem Weingeist analoge Verbindung, d. h. ist er gleichfalls ein Hydrat eines eigenthümlichen Aethers, so muß er, mit Kalium zusammengebracht, Wasserstoffgas entwickeln, wie der Weingeist. Die Versuche, welche ich nun beschreiben werde, zeigen aber, daß sich Holzgeist und Weingeist ganz verschieden zum Kalium verhalten.

Der Holzgeist, den ich zu meinen Versuchen angewandt, besitzt alle Eigenschaften, welche Dumas und Peligot von demselben angeben. Er hat ein spec. Gewicht von 0,797, kocht constant bei $+66^{\circ},5$, und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Das Verhalten zu Chlorcalcium zeigte auch, daß er keinen Mesit enthielt; denn eine concentrirte Lösung desselben in dem Holzgeist veranlaßte keine Ausscheidung von Mesit; und ich bin auch überzeugt, daß die französischen Chemiker ihre Untersuchungen mit einem mesitfreien Holzgeist angestellt haben.

Ich erhielt den reinen Holzgeist durch oftmalige Destillation des rohen Holzgeistes (der mir in großer Quantität zu Gebote steht) über Aetzkalk. Um ihn ganz zu entwässern fand ich für nöthig denselben zuletzt einige Male mit Chlorcalcium zu behandeln. Die Entwässerung muß in der Destillation einer gesättigten Lösung bestehen. Die Ausbeute ist zwar gering, weil eine nicht

unbedeutende Menge mit dem Chlorcalcium verbunden bleibt.

Bringt man den wasserfreien Holzgeist mit Kalium in Berührung, so findet augenblicklich eine sehr lebhafte Reaction statt. Die Erhitzung ist so bedeutend, daß der Holzgeist in lebhaftes Sieden kommt. Um die Einwirkung etwas zu vermindern, muß man den Apparat möglichst kalt zu erhalten suchen, und Gefäße mit sehr langem und engem Halse wählen, damit der Holzgeist zur Verdichtung wieder Gelegenheit finde. Bei der Einwirkung des Kaliums auf den Holzgeist wird aber keine Spur irgend eines Gases entwickelt. Zeigt sich solches, so kann man fest überzeugt seyn, daß der Holzgeist noch Wasser enthielt. Während der Reaction des Kaliums, welche in einer raschen Oxydation desselben besteht, färbt sich die Flüssigkeit gelb. Hat man nach und nach so viel Kalium zum Holzgeist gebracht, daß keine Wirkung mehr stattfindet, so kühlt sich die Masse ab, und es bleibt ein syrupsdicker Brei von stark alkalischer und ätzender Reaction. Wird dieselbe mit Wasser in Berührung gebracht, so erhält man eine stark alkalische, gelb gefärbte wässrige Lösung, auf welcher ein ebenfalls gelb gefärbter öliger Körper schwimmt. Durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser und darauf folgender Destillation über gebranntem Kalk erhält man die ölige Substanz fast wasserklar. Sie ist leichter als Wasser, besitzt einen durchdringenden Geruch und Geschmack nach Pfeffermünzöl, und verbrennt mit einer stark rufsenden Flamme. Der Siedpunkt liegt anfangs etwas über 100° , steigt aber bei fortwährendem Kochen weit über 200° . Das anfangs dünnflüssige Destillat wird etwas dicker, und zwar in dem Verhältniß als der Siedpunkt steigt.

0,560 Grm. des zuerst Ueberdestillirten lieferten:

1 205 Grm. Kohlensäure = 0,33319 Kohle

0,460 - Wasser = 0,05111 Wasserstoff.

100 Theile enthalten demnach:

Kohlenstoff	66,638
Wasserstoff	10,227
Sauerstoff	23,135
	<hr/> 100,000

was beiläufig der Formel $C_{10}H_{20}O_3$ entsprechen würde.

Von dem zuletzt Uebergegangenen lieferten:

1) 0,330 Grm.

0,970 Grm. Kohlensäure	0,27044 Kohle
0,305 - Wasser	0,03388 Wasserstoff

folglich in 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,940
Wasserstoff	10,270
Sauerstoff	8,790
	<hr/> 100,00.

2) 0,350 Grm.:

1,030 Grm. Kohlensäure	0,28480 Kohle
0,310 - Wasser	0,03444 Wasserstoff

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	81,372
Wasserstoff	9,842
Sauerstoff	8,786
	<hr/> 100,000

was der Formel $C_8H_{12}O$ entspricht.

Es ist gewifs, dafs durch das Kalium nur ein Theil Holzgeist zersetzt wird, und der unzersetzt gebliebene Theil mit dem zersetzten ein Gemenge bildet. Dafür spricht auch der nicht constante Siedpunkt des Oeles. Um jedoch ein richtiges Urtheil über die Einwirkung des Kaliums auf den Holzgeist fällen zu können, mufs auch die gelbe Substanz untersucht werden, welche gleichzeitig entsteht, und welche, zum Theil wenigstens, mit dem gebildeten Kali in Verbindung bleibt. Vor der Hand

suchte ich nur die Frage zu beantworten: ob überhaupt die Erscheinungen, welche eintreten, wenn Kalium mit dem Holzgeist in Berührung kommt, mit denen übereinstimmen, welche beim Weingeist beobachtet werden? welche Frage, nach dem Mitgetheilten, mit Bestimmtheit verneint werden muß.

Verhalten des schwefelsauren und kleesauren Holzäthers zu wässrigen Alkalien.

Das abweichende Verhalten in der Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist und Weingeist veranlafte mich, einige Untersuchungen von Dumas und Peligot über den Holzgeist zu wiederholen. Vor allen Dingen wollte ich mich überzeugen, ob die Verbindungen des sogenannten Holzäthers mit Säuren bei ihrer Zersetzung durch wässrige Alkalien in der That wieder Holzgeist liefern. Ich habe gefunden, dafs die Verbindungen, welche die genannten Chemiker in ihrer Abhandlung über den Holzgeist beschreiben, sehr leicht nach den gegebenen Vorschriften dargestellt werden können, und die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften derselben muß wirklich meisterhaft genannt werden.

Zur Prüfung der neuen Theorie über die Natur des Holzgeistes wählte ich den neutralen schwefelsauren Holzäther und den kleesauren Holzäther, zwei Verbindungen, welche wegen der Leichtigkeit, mit der sie sich zerlegen, besonders dazu geeignet sind.

Aber schon bei der Darstellung der schwefelsauren Verbindung überzeugt man sich, dafs die Zersetzung, welche der Holzgeist durch die Schwefelsäure erleidet, ganz und gar verschieden ist von der des Weingeistes. Es ist bekannt, dafs eine verhältnismäfsig nur geringe Menge Schwefelsäure nöthig ist, um, bei gehöriger Vorsicht, eine gröfsere Quantität Weingeist in Aether und Wasser zu verwandeln. Es ist ferner eine bekannte Sache, dafs, wenn eine überwiegende Menge Schwefel-

säure mit Weingeist erhitzt wird, eine vollständige Zersetzung des Weingeistes erfolgt, und, ausser schwefliger Säure, noch Kohlensäure, Wasser, ölbildendes Gas, schwefelsaures Weinöl etc. gebildet werden. Diese Substanzen aber stehen zum Weingeist in einem ganz anderen Verhältnisse, als der Aether und das Wasser; sie sind nämlich entstanden in Folge einer gänzlichen Zerstörung des Weingeistes.

Um sowohl den reinen als schwefelsauren Holzäther darzustellen, destilliren Dumas und Peligot 1 Theil Holzgeist mit 8 bis 10 Theilen Schwefelsäure. Erhitzt man ein solches Gemenge, so entwickelt sich augenblicklich eine große Menge schwefliger Säure. Gleichzeitig entstehen Kohlensäure, verschiedene brennbare Gase, Wasser, Essigsäure und der schwefelsaure Holzäther. Man gewinnt sogleich die Ueberzeugung, daß bei diesem Processe eine vollständige Zerstörung des Holzgeistes stattfindet, auf ähnliche Weise, als wenn Holz mit Schwefelsäure gekocht wird, und man begreift kaum, wie diese Erscheinungen in eine Parallele mit denen gesetzt werden konnten, welche der Weingeist darbietet, wenn er unter Einfluß der Schwefelsäure in Aether und Wasser zerfällt.

Bringt man den gereinigten, neutralen, schwefelsauren Holzäther mit einer alkalischen Flüssigkeit zusammen, so wird derselbe, und besonders beim Erwärmen, sogleich zersetzt. Bei dieser Zersetzung bildet sich aber kein *Holzäther*, sondern eine eigenthümliche ätherische, angenehm süß schmeckende Flüssigkeit, welche man durch Destillation leicht rein erhalten kann. Dieser Körper weicht aber in allen seinen Eigenschaften so sehr vom Holzgeist ab, daß eine Verwechslung mit demselben gar nicht möglich ist. Eben so wenig, wie durch Behandlung des schwefelsauren Holzäthers mit Kali, konnte durch gleiche Zersetzung der kleesauren Verbindung Holzgeist gewonnen werden. Ich habe einige Unzen kleesauren

Holzäther, welcher sich leicht in großer Menge darstellen läßt, mit Kali behandelt, aber keine Spur Holzgeist auffinden können. Diese Verbindungen verhalten sich ungefähr zum Holzgeist, wie das schwefelsaure Weinöl zum Weingeist. Aehnliche Verbindungen lassen sich erhalten durch Erhitzen vieler organischer Verbindungen mit einer überwiegenden Menge Schwefelsäure. Mit gegenwärtiger Abhandlung wollte ich einzig und allein nur den Chemikern einige Mittel angeben, durch welche sie leicht die Dumas'sche Theorie über die Natur des Holzgeistes zu prüfen im Stande sind. Ich lasse daher diesen Gegenstand auf sich beruhen, und um so mehr, weil den HH. Dumas und Peligot eine Wiederholung und allenfallsige Berichtigung ihrer Versuche unter allen Chemikern am meisten am Herzen liegen muß, und dieß mit Gewißheit von denselben erwartet werden darf.

Verhalten des Kaliums zum Aceton.

Nach einer vorläufigen Nachricht von Kane soll auch das Aceton ein wirklicher Weingeist seyn, und sich zu dem gewöhnlichen Alkohol verhalten, wie, nach Dumas, der Holzgeist.

Behandelt man das reine Aceton mit Kalium, so beobachtet man ganz dieselben Erscheinungen, wie beim Holzgeist angegeben wurde. Das Kalium wird augenblicklich oxydirt, unter bedeutender Wärmeentwicklung und ohne Entwicklung einer permanent elastischen Flüssigkeit. Das gebildete Kali verbindet sich mit dem reducirten Aceton zu einer schwach gelb gefärbten syropdicken Masse von stark alkalischen Eigenschaften. Durch Behandlung mit Wasser und Destillation mit Kalk erhält man gleichfalls ein schwer flüchtiges Oel, welches leichter ist als Wasser, und den Geruch und Geschmack von Pfeffermünzöl besitzt. Wird dasselbe für sich destillirt, so erhält man anfangs ein dünnflüssiges Destillat, später aber wird es so dickflüssig, daß es kaum aus dem

Retortenhalse fließt. Dieser dickflüssige Theil ist ein Kohlenwasserstoff, welcher der Formel CH_2 entspricht; der dünnflüssige hingegen enthält eine nicht unbedeutende Menge Sauerstoff, und ist ohne Zweifel ein Gemenge von Aceton mit dem bezeichneten Kohlenwasserstoffe. Dieser kann als das Radical des Acetons betrachtet werden, das Aceton selbst als $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}$. Es ist allerdings nicht unwahrscheinlich, daß Verbindungen vorkommen, welche dieselben Zersetzungs- und Verbindungs-Verhältnisse darbieten, wie der Weingeist. Eine solche Verbindung ist vielleicht das Aldehyd. Seine Zusammensetzung und seine Bildung entspricht nämlich ganz der Formel $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Man kann sich sogar vorstellen, das Aceton und der Holzgeist seyen wirkliche Aetherarten solcher eigenthümlicher Weingeiste, von denen der des Aceton z. B. aus $(\text{C}_3\text{H}_4)\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt wäre.

Nach dem Verhalten des Acetons und Holzgeistes zum Kalium müssen diese Verbindungen als Oxyde angesehen werden. Nach dieser Hypothese würde sodann auch der Aether ein Oxyd seyn. Daß der Aether durch Kalium nicht zerlegt wird, steht dieser Hypothese nicht entgegen, weil angenommen werden kann, der Kohlenwasserstoff des Aethers bilde mit Kali keine Verbindung, während der des Acetons eine solche eingeht. Diese Hypothese hat vielleicht mehr für sich, als die, nach welcher das Aceton als ein Weingeist betrachtet wird. So lange aber kein dem Aceton (als Aether gedacht) entsprechender Weingeist bekannt ist, besitzt dieselbe keinen Werth.

Ueber das Valeron.

Valeron nenne ich eine ätherische Flüssigkeit, welche man erhält, wenn reine Baldriansäure mit einem Ueberschuß von Kalk einer trocknen Destillation unterworfen wird. Die Baldriansäure zersetzt sich bei vor-

sichtigem Erhitzen in Kohlensäure, welche mit dem Kalk verbunden bleibt, und in Valeron. Durch Rectification über gebrannten Kalk, erhält man dasselbe vollkommen rein. Das Valeron stellt eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischen Geruch, welcher etwas an Baldriansäure erinnert. Der Geschmack ist kühlend ätherisch. Es siedet im Wasserbade weit unter dem Siedpunkte des Wassers. Das Valeron ist leichter als Wasser, und in demselben unlöslich; dagegen mischt es sich mit Weingeist und Aether. Es ist vollkommen neutral und verbrennt mit einer stark rufenden Flamme:

0,455 Grm. Valeron lieferte:

1,250 Grm. Kohlensäure	0,34563 Kohle
0,510 - Wasser	0,05666 Wasserstoff

100 Theile enthalten demnach:

Kohlenstoff	75,75
Wasserstoff	12,45
Sauerstoff	11,90
	<hr/> 100,00.

0,450 Grm. Valeron lieferten:

1,220 Grm. Kohlensäure	0,33734 Kohle
0,500 - Wasser	0,0555 Wasserstoff

100 Theile demnach:

Kohlenstoff	74,96
Wasserstoff	12,35
Sauerstoff	12,69
	<hr/> 100,00.

Diese Resultate entsprechen folgenden Atom-Verhältnissen:

9 Atome Kohlenstoff	55,08	76,41
18 - Wasserstoff	9,02	12,48
1 - Sauerstoff	8,00	11,11
<hr/> 1 Atom Valeron	<hr/> 72,08	<hr/> 100,00.

Rechnet man nun zu $C_9H_{18}O$ 1 Atom Kohlensäure, so erhält man $C_{10}H_{18}O_3$, welches der Formel von 1 Atom wasserfreier Baldriansäure entspricht. Das Valeron entsteht demnach aus der Baldriansäure, wie das Aceton aus der Essigsäure.

Verhalten des Kaliums zum Valeron.

Behandelt man Valeron mit Kalium, so zeigen sich wieder dieselben Erscheinungen, wie beim Aceton. Nur ist die Einwirkung minder heftig. Die ölartige Flüssigkeit, welche man durch Reduction des Valerons erhält, kommt in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem reducirten Aceton überein. Man kann daher Aceton und Valeron als verschiedene Oxyde desselben Radicals betrachten.

Bezeichnet man nämlich Valeron mit $(C_9H_{18})+O$
so ist das Aceton $(C_9H_{18})+O_3$.

Das gleiche Verhalten des Holzgeistes, Acetons und Valerons zum Kalium, und die gleiche Entstehung des Acetons und Valerons aus Essigsäure und Baldriansäure giebt zu der Vermuthung Veranlassung, daß auch der Holzgeist seine Entstehung einer organischen Säure verdanke, welche zum Holzgeist sich verhält, wie die Essigsäure zum Aceton.

Wir kennen bis jetzt eine große Reihe organischer Säuren, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten. Bei der trocknen Destillation mit Aetzkalk zersetzen sich dieselben, nach den vorliegenden Erfahrungen, in Kohlensäure, welche mit dem Kalk verbunden bleibt, und in einen flüchtigen, meistens flüssigen Körper; dieser ist entweder sauerstofffrei oder sauerstoffhaltig. Im ersteren Fall wird, wie zum Beispiel bei der Benzoësäure, zugleich noch 1 Atom Wasser zerlegt, was im letzteren, wie bei der Essigsäure, nicht der Fall ist. Zu den Säuren, welche einen sauerstoffhaltigen Körper liefern, gehört auch die Buttersäure. Der letztere hat viele Aehnlichkeit mit

dem Valeron. Dagegen liefern einige Fettsäuren ein sauerstofffreies Destillat, so namentlich Stearinsäure und Oelsäure. Zwar enthalten das Stearon und Oleon, nach den Untersuchungen Bussy's, ebenfalls Sauerstoff. Nach den Untersuchungen aber, welche Hr. Morin aus Genf in meinem Laboratorium vorgenommen hat, sind diese Verbindungen sauerstofffrei, und bestehen aus CH_2 . Diese Verschiedenheit in der Zersetzung dieser Säure steht sicher mit der eigenthümlichen Zusammensetzung derselben im Zusammenhang. Es wäre überhaupt zu wünschen, daß ganze Reihen von organischen Verbindungen, welche in gewissen Beziehungen mit einander übereinkommen, durch ein und dasselbe Reagens zersetzt, und die Zersetzungsproducte von einem etwas allgemeinen Standpunkte aus betrachtet würden; so z. B. alle organische Säuren, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten, durch Kalk zerlegt, und allein nur beobachtet würden, welche sauerstofffrei und welche sauerstoffhaltige Verbindungen liefern. Durch solche Untersuchungen würde oft der Wissenschaft ein größer Gewinn erwachsen, als durch die genaueste Untersuchung einer einzeln stehenden Beobachtung. Diese Ideen haben mich bei gegenwärtiger Arbeit geleitet, was ich bei Beurtheilung derselben zu berücksichtigen bitte. Daß die mitgetheilten Beobachtungen reichlichen Stoff zu ferneren Untersuchungen darbieten, glaube ich nicht versichern zu dürfen.;

V. *Ueber das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak; von Heinrich Rose.*

Bei den Versuchen, die ich vor einiger Zeit mit dem wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak anstellte, liefs ich beide Gasarten, das Ammoniak- und das Schweflichtsäure-Gas, im gut getrockneten Zustande, in ein gut ge-

trocknetes, geräumiges Gefäß treten, welches erkältet wurde, und in welchem die Vereinigung stattfand. Ich sorgte dafür, daß stets Ammoniakgas in einem großen Ueberschuß vorhanden war, was durch den Geruch erkannt wurde, den das überschüssig ausströmende Gas zeigte. Ich verschloß das Gefäß, nachdem sich eine hinreichende, nicht zu große Menge des gelben schweflichtsauren Ammoniaks gebildet hatte, und ich befürchten mußte, daß die Gasarten nicht mehr von der größten Trockenheit entwickelt wurden. Dieser Vorsicht wegen bereitete ich nie eine bedeutende Quantität der Substanz bei einer Operation.

Ich habe schon früher bemerkt, daß sich hierbei nur ein gelblicher Körper bildet, den ich früher, wenn auch nicht krystallisirt, doch krystallinisch erhielt. Wenn keine Feuchtigkeit zugegen ist, erzeugt sich nichts von einer weißen Substanz, wohl aber verwandelt sich die gelbe Substanz sehr leicht in eine weiße, wenn der Zutritt der Luft nicht ganz vollkommen abgehalten wird.

Durch spätere Versuche überzeugte ich mich, daß die gelbe Substanz wirklich in kleinen Krystallen erhalten werden kann, wenn beide Gasarten über Quecksilber verbunden werden, und eine der beiden im Ueberschuß vorhanden ist. Die Form dieser Krystalle zu bestimmen, ist nicht gut möglich, da sie nur durch Glas beobachtet werden können.

Ich hatte früher keine quantitative Untersuchung des erhaltenen Salzes angestellt, sie für überflüssig haltend, da ich von der Meinung ausging, daß 2 Volume des Ammoniaks mit 1 Vol. der flüchtigen Säure sich verbinden müßten.

Bei einigen oberflächlichen Untersuchungen überzeugte ich mich indessen, daß immer Ammoniakgas weniger als in dem angeführten Verhältniß absorbirt würde, wenn auch beide Gase lange mit einander in Berührung waren, und als ich Ammoniakgas zu einem großen Ueberschuß

schufs von schweflichtsaurem Gase treten liefs, fand ich durch mehrere Versuche, dafs beide Gase sich zu gleichen Volumen verbinden könnten ¹⁾).

Ich überzeuete mich ferner, dafs ein solches erhaltenes wasserfreies saures schweflichtsaures Ammoniak sich in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten gegen Reagentien gar nicht von dem unterschiede, bei dessen Bereitung ein Uebermaafs von Ammoniakgas angewandt wurde, und dafs in beiden die schweflichte Säure langsamer durch die Länge der Zeit, schneller aber durch Einwirkung gewisser Reagentien in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure zerfalle.

Es schien mir deshalb zu wahrscheinlich, dafs, wegen der Aehnlichkeit hinsichtlich des äufseren Ansehens und hinsichtlich der Eigenschaften, beide Verbindungen von derselben Zusammensetzung seyn müssen. Ich stellte deshalb Versuche darüber an, die ich früher anzustellen unterlassen hatte.

Ich fand, dafs in der That beide Gase sich nur nach gleichen Volumen verbinden, wenn auch Ammoniakgas im Uebermaafs vorhanden ist. Das Nähere der Versuche, bei denen stets ein sehr bedeutendes Volum von Ammoniakgas mit sehr geringen Volumen von schweflichtsaurem Gase zusammengebracht und immer lange Zeit in Berührung gelassen wurden, ist Folgendes:

I.	43,75	Vol. schweflichts. Gas	verband. sich mit	46,5	Vol. Ammoniakg.
II.	28,75	-	-	26,9	-
III.	30	-	-	29,5	-

Es ergibt sich aus diesen und aus früher bekannt gemachten Versuchen, dafs sich unter allen Umständen schweflichtsaures und Ammoniakgas nur zu gleichen Volumen verbinden, und dafs das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak nur im sauren Zustande dargestellt werden könne ²⁾).

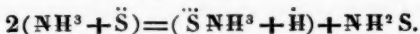
1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 236.

2) Wenn zwei Gasarten, die sich mit gröfser Schnelligkeit zu ei-
Poggendorff's Annal. Bd. XXXXII.

Die nächste Veranlassung zur Bekanntmachung dieser Bemerkungen ist ein in den *Comptes rendus* der Pariser Academie (zweites Semester 1837, No. 10 S. 395) abgedrucktes Schreiben des Hrn. Forchhammer in Kopenhagen, in welchem er zu beweisen sucht, daß bei der Verbindung vom trocknen Ammoniak- und schweflichtsaurem Gase sich wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak und ein Schwefelamid bilde. Er bemerkt, daß beide sich unabhängig von einander, das eine von weißer, das andere von orangengelber Farbe, absetzen, und sucht seine Ansicht durch eine quantitative Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes zu bekräftigen, indem er aus einer gewogenen Menge der Substanz, nach Auflösung in Wasser und Behandlung mit Chlorbaryumauflösung, die Hälfte der schwefelsauren Baryterde erhielt, als die betrug, welche durch Chlorbaryumauflösung gefällt wurde, nachdem eine andere gewogene Menge des Körpers mit Chlor behandelt worden war. (Die Mengen der Schwefelsäure verhielten sich wie 8,84 : 18,20.) Hr. Forchhammer fand ferner die Auflösung der Substanz immer alkalisch. Nach ihm bilden sich aus 2 Atomen des schwef-

nem festen Körper verbinden, über Quecksilber mit einander vermischt werden, so steigt das Quecksilber in der Röhre, in welcher die Mischung geschieht, so rasch, daß viele Gasblasen an den Wänden der Röhre haften bleiben, die nur mit Schwierigkeit und nie vollständig davon getrennt werden können. Diefß ist die Ursache, daß wenn ein kleines gemessenes Volum der einen Gasart zu einem gemessenen großen der anderen Gasart gemischt wird, der Rückstand fast immer ein geringeres Volum hat, als er eigentlich haben sollte. Deshalb ist bei zweien der oben angeführten Versuche das Volumen des absorbirten Ammoniakgases gegen das des schweflichtsauren Gases scheinbar etwas geringer ausgefallen. Aber aus derselben Ursache hat bei meinen früheren Versuchen, wo umgekehrt kleine gemessene Mengen von Ammoniakgas zu einem großen Volumen von schweflichtsaurem Gase gesetzt wurden, sich das Volumen des absorbirten schweflichtsauren Gases geringer als das des absorbirten Ammoniakgases gezeigt.

lichtsauren Ammoniaks 1 Atom wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak (schwefelsaures Ammoniumoxyd) und 1 Atom Schwefelamid, nämlich:



Ich habe schon oben angeführt, dafs, wenn ich grofse Vorsicht beobachtete und alle Feuchtigkeit vermied, ich durch Vereinigung des Ammoniak- und des schweflichtsauren Gases nur einen gelben krystallinischen, nicht gleichzeitig einen weifsen Körper erhalten konnte. Man kann diefs besser wahrnehmen, wenn man beide trockne Gase über Quecksilber, und nicht in einem Ballon zusammentreten läfst. Der krystallinische Zustand deutet auf einen Körper nach bestimmter Zusammensetzung. Nun ist zwar in vielen Fällen erlaubt, sich, wenn ein zusammengesetzter Körper durch Einflufs von Reagentien in gewisse Bestandtheile zerfällt, ihn sich aus diesen zusammengesetzt vorzustellen, und so könnte man sich in dem wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak ein Schwefelamid denken, das bei seiner Auflösung in Wasser basisch unterschweflichtsaures Ammoniak bilden würde. Da indessen das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak eine saure Verbindung ist, so müfste man sie sich aus einem Schwefelamid und Schwefelsäurehydrat zusammengesetzt vorstellen, denn $\text{NH}^3 + 2\ddot{\text{S}} = \ddot{\text{S}}\text{H} + \text{NH}^2\text{S}$, eine Verbindung, die bei ihrer Auflösung in Wasser nicht alkalisch reagiren kann, wie ich diefs auch nicht fand; es müfste denn seyn, dafs das Gefäfs, in welchem der Körper sich gebildet hatte, und in welchem er in Wasser aufgelöst wurde, mit sehr vielen freiem Ammoniakgas angefüllt war. Ich habe in meiner früheren Abhandlung angeführt, dafs die Auflösung der Substanz, wenn zu derselben ein Uebermaafs von Ammoniakgas angewandt wurde, wo also das Gefäfs damit noch angefüllt war, frisch bereitet zwar das Lackmuspapier nicht röthet; dafs

diefs indessen der Fall sey, wenn sie einige Zeit in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt worden ist.

Ich habe in meiner früheren Abhandlung absichtlich nicht die Gegenwart eines Schwefelamids im wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak angenommen. Mich bewogen dazu mehrere Gründe. Ein Schwefelamid NH^2S würde durch Aufnahme von Wasser basisch unterschweflichtsaures Ammoniak bilden. Bis jetzt indessen kennen wir keine basische, sondern nur neutrale unterschweflichtsaure Salze, und dann entsprechen die bekannten Amide, wie das Oxamid und das Benzamid, nur neutralen Ammoniaksalzen. Weit mehr indessen als diese Ansicht, auf welche man vielleicht nur wenig Gewicht zu legen braucht, bestimmte mich der Umstand, daß man die schweflichte Säure aus dem wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak auf Kali übertragen könne, und daß sie in der Verbindung mit Kali unter gewissen Umständen noch die von gewöhnlicher schweflichter Säure verschiedene Eigenschaft, durch gewisse Reagentien in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure zu zerfallen, beibehalten könne.

Ich halte die Entdeckung der Amide für eine der wichtigsten, wodurch in neuerer Zeit die Chemie bereichert worden ist. Aber gerade deshalb ist es rathsam, streng nur das für ein Amid zu erklären, was ohne Zweifel und Anfechtung dafür erkannt werden kann. Nichts schadet der Verbreitung einer folgereichen Entdeckung mehr, als eine zu voreilige Anwendung derselben.

Ich nahm daher an und beharre dabei, daß die schweflichte Säure im wasserfreien Salze eine isomerische Modification der gewöhnlichen schweflichten Säure sey, und daß es nicht das ganze Salz ist, dessen Auflösung mit der des wasserhaltigen sauren schweflichtsauren Ammoniaks als isomerisch zu betrachten sey. Ich zeigte, daß wenn die schweflichte Säure im wasserfreien Salze in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure

zerfällt, in beiden Säuren gleich viel Schwefel enthalten seyn müsse, was auch Hr. Forchhammer durch den oben angeführten Versuch bestätigt hat.

Dafs die schweflichte Säure im wasserfreien Salze durch Einwirkung von Chlorbaryum sogleich in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure zerfällt, und daher sogleich die ganze Menge der schwefelsauren Baryterde, die durch erstere gebildet werden kann, sich ausscheidet, während das wasserfreie Salz in seiner Auflösung längere Zeit sich in seiner isomerischen Modification erhält, erfolgt durch die prädisponirende Verwandtschaft der Baryterde zu der sich ausscheidenden oder bildenden Schwefelsäure. Aus demselben Grunde zeigt die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds und anderer Metalloxydsalze, welche in der frisch bereiteten Auflösung des wasserfreien Salzes Schwefelmetalle abscheiden, etwas ganz Aehnliches, während andere Reagentien erst in einer längere Zeit aufbewahrten Auflösung die Umwandlung der schweflichten Säure in Schwefelsäure und unterschweflichte Säure anzeigen. Uebrigens erhielt Herr Forchhammer durch Chlorbaryum nicht genau die Hälfte des Schwefels der Verbindung in der schwefelsauren Baryterde, sondern etwas weniger, eben so wie ich bei der Untersuchung das aus einer frisch bereiteten Auflösung des wasserfreien Salzes durch salpetersaure Silberoxydauflösung ausgeschiedene Schwefelsilber reicher an Silber fand, als das gewöhnliche Schwefelsilber, weil gewifs noch nicht die ganze Menge der schweflichten Säure sich vollständig in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure verwandelt, und ein Theil derselben, wie gewöhnliche schweflichte Säure, metallisches Silber aus dem Silbersalze ausgeschieden hatte, das, mit dem Schwefelsilber gemengt, gefällt wurde.

Was diese meine Ansicht von der Natur des wasserfreien schweflichtsauren Ammoniaks mir ferner noch wahrscheinlich macht, ist der Umstand, dafs es mir ge-

glückt ist, eine der schweflichten Säure entsprechende Chlorstufe des Schwefels, $S + Cl^2$, aufzufinden, welche mit einigen Chlormetallen krystallisirbare Verbindungen bilden kann, in welchen, durch Behandlung mit Wasser, dieses Schwefelchlorid, wie die schweflichte Säure im wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak, in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure zerfällt. In einem der nächsten Hefte dieser Annalen werde ich ausführlicher darüber handeln.

VI. *Einige Untersuchungen über die Farbe, welche das Laub verschiedener Baumgattungen im Herbste vor dem Abfallen annimmt;*

von J. Berzelius.

(Mitgetheilt vom Verfasser aus den *K. V. Academiens Handlingar* f. 1837.)

Es ist ganz gewöhnlich, daß im Herbst, nach einfallendem Frost, das Laub verschiedener Baumarten gelb wird und eine reine citrongelbe Farbe annimmt. Unsere Birken sind dadurch vor den meisten Waldbäumen ausgezeichnet; allein auch die Ulmen, Espen, Linden, Aborne, Birn- und Apfelbäume erleiden dieselbe Veränderung. Das Blatt der Eiche dagegen wird nicht gelb, sondern braun. Bei dem frühzeitigen starken Frost, welcher im verwichenen Herbst eintrat, war diese Farbenveränderung stärker als ich sie sonst gesehen habe. Indefs fand ich sie nicht bei der Erle und Zwergbirke (*Betula Alnus* und *incana*). Bei verschiedenen anderen Bäumen und Sträuchern, z. B. beim Vogelbeerbaum, Kirschbaum, *Cornus sanguinea*, Berberitzenstrauch, Stachelbeerstrauch u. a. m., wird dabei das Laub theils ganz roth und oft sehr schön gefärbt, theils gelb gemischt mit roth. Schon verschiedene

Chemiker haben hierüber Versuche angestellt, aber Resultate daraus gezogen, die von einander abweichen; dieß veranlaßte mich, dem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zu widmen.

Die ausführlichsten Versuche hierüber sind von Macaire-Prinsep angestellt (*Ann. de chim. et de phys. T. XXXVIII p. 415*)¹⁾. Er leitet die grüne, gelbe und rothe Farbe der Blätter von einem einzigen Farbstoffe ab, der, seiner Meinung nach, durch Einwirkung von Reagentien aus einer Farbenstufe in die andere umgewandelt werden kann, und der demgemäß *Chromule* von ihm genannt wird. Schon Leopold Gmelin (dessen Handbuch, Bd. II S. 633) hat gezeigt, daß es ihm nicht geglückt sey, das Blattgrün auf die von Macaire angegebene Weise durch Säuren in Gelb zu verwandeln, und das Blattgelb durch Alkalien wieder auf Grün zurückzuführen.

Auch meine Versuche zeigen, daß Macaire's Resultate unrichtig sind, daß das Blattgrün, welches mit schön grüner Farbe in concentrirter Salzsäure löslich ist, sich nicht auf einem bekannten künstlichen Weg in Blattgelb umwandeln läßt; daß letzteres nicht in Blattgrün zurückgeführt werden kann, und daß das Blattroth, obwohl es mit Alkalien ein Grün giebt, etwas ganz anderes ist als eine veränderte Art von Blattgrün.

Blattgelb (*Xanthophyll*).

Unter Blattgelb verstehe ich den gelben Stoff, von dem das Herbstlaub seine gelbe Farbe hat. Um es zu erhalten, bediente ich mich eines rein gelben Laubes von *Pyrus communis*, aus dem Grunde, weil es bei diesem Baume ein reineres Gelb als bei anderen besitzt und noch bis zu den Blattstielen gelb ist. Als ich fand, daß die Farbe des Laubes während des Trocknens braun wurde, wandte ich frisch abgepflücktes an. Dieß wurde in ein Glasgefäß gebracht und mit Alkohol von 0,833

¹⁾ Annalen, Bd. XIV S. 516.

spec. Gew. übergossen, so daß es ganz davon bedeckt ward, und, nach dem Verschluss des Gefäßes, nur sehr wenig Luft zurückblieb. Auf diese Weise wurde es drei Tage an einer mäßig warmen Stelle stehen gelassen. Der Alkohol hatte sich weit dunkler gefärbt als das Laub, welches jetzt bleich war. Die alkoholische Lösung wurde abgegossen und das Gefäß eine Weile umgestülpt, um den Alkohol abträufeln zu lassen. Während des wurde das Laub in der Flasche braun, ganz wie wenn es an der Luft getrocknet wird. Daß dies eine Einwirkung der Luft war, die nach der Einwirkung des Alkohols die Oberhaut des Laubes durchdrang, erhellt daraus, daß diejenigen Blätter, welche plattgedrückt an der Innenseite des Glases saßen und nicht von der Luft getroffen wurden, an dieser Seite ihre Farbe behielten. Es wurde frischer Alkohol aufgegossen; dieser zog mehr Blattgelb aus, wirkte aber nicht auf die braune Farbe. Nach 48 Stunden wieder abgegossen, war er etwas blasser gelb. Der Alkohol wurde nun zu vier Fünfteln abdestillirt und langsam erkalten gelassen; dabei setzte sich ein gelber körniger Stoff zu Boden. Dieser wurde auf ein Filtrum gebracht und die abfiltrirte, noch gelbe Flüssigkeit abdestillirt, bis nur das Wasser übrig blieb, welches der Alkohol aus den Blättern gezogen hatte. Die zurückbleibende Flüssigkeit bedeckte sich mit einer farblosen gallertigen Masse, welche abgeschieden wurde. Die Flüssigkeit war braun und enthielt Extractivstoff, worin sich bald ein dunkelbrauner Absatz bildete, während die eigenthümliche Farbe der Flüssigkeit dunkler wurde.

Sowohl der körnige gelbe Stoff, welcher sich zuerst absetzt, als auch der, welcher sich späterhin auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet, macht den größten Theil des Blattgelbs aus, verunreinigt mit möglich wenig Harz und Fett. Diese sind schwer vollkommen abzuschneiden. Sowohl die gelbe körnige, als auch die zusammengeschmolzene Masse hatte die Consistenz

von Butter und liefs sich mit dem Finger ausstreichen. Eine schwache Aetzkalkilauge, mit der sie in gelinder Wärme behandelt wurde, zog etwas Fett in Gestalt von fetten Säuren nebst etwas Blattgelb aus. Diese wurde durch Säuren gefällt. Schwaches Aetzammoniak zog die fetten Säuren aus, welche sich farblos fällen liefsen. Eine Lösung des gelben Stoffes in Alkohol wurde mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol vermischt; dabei entstand erst ein weifser, aber sodann ein bräunlicher Niederschlag; das Gelb blieb ungefällt. Dieser Niederschlag war ganz gering und zeigte einige fremde Einnengungen von Pflanzensäuren, Harz oder Extractivstoff. Die Lösung wurde vom Blei durch etwas Salzsäure befreit, mit etwas Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt; dabei schied sich auf der zurückbleibenden, schwach weingeistigen Flüssigkeit das Blattgelb aus.

So gereinigt, hat das Blattgelb folgende Eigenschaften: Es ist ein dunkelgelbes Fett von schmieriger Consistenz, schmilzt zwischen 40° und 50° C., und wird beim Erkalten durchsichtig. Bei trockner Destillation giebt es ein bräunliches, starres Fett und hinterläfst Koble. Es löst sich nicht in Wasser, aber das geschmolzene durchsichtige wird im Wasser undurchsichtig, blafs gelb, und scheint darin aufzuschwellen, wie wenn es sich mit Wasser vereinigte. Es löst sich mit rein gelber Farbe, aber nicht besonders reichlich, in Alkohol. Vom Wasser wird diese Lösung in Form einer gelben Milch gefällt, welche, sobald es nicht frei ist von Harz oder Fett, nicht klar wird, sondern eine gelbe Emulsion bleibt, auch wenn der Alkohol in der Wärme verdunstet ist. In diesem Zustande blafst es leicht aus und wird farblos, wenn es einige Zeit vom Sonnenlicht getroffen wird. Ist das angewandte Blattgelb aus einem noch Blattgrün enthaltenden Laub bereitet, so hat es einen Stich in's Grüne, sonst ist es schneeweifs. Vom Aether wird das Blattgelb in allen Verhältnissen gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Blattgelb augenblicklich braun;

die Säure löst wenig davon. Von ätzendem Kali wird das Blattgelb in geringer Menge gelöst. Die Lösung ist gelb und wird leicht vom Licht gebleicht. Durch Säuren wird das Blattgelb wieder mit gelber Farbe gefällt, und zeigt in diesem Zustande keine Eigenschaften einer fetten Säure. Aetzendes Ammoniak löst weniger davon auf als ätzendes Kali. Kohlensaure Alkalien lösen es nicht in der Kälte, färben sich aber etwas dadurch beim Kochen.

Aus diesen Versuchen könnte man schliessen, das Blattgelb sey ein Mittelding zwischen Harz und fettem Oel, dem letzteren ähnlicher als dem Harz; indess unterscheidet es sich von den fetten Oelen durch sein Unvermögen zur Seifenbildung.

Da das Blattgrün verschwindet, in dem Maasse als das Blatt gelb wird, so dürfte es klar seyn, dafs der gelbe Farbstoff sich auf Kosten des grünen bildet, durch einen veränderten organischen Procefs in dem vom Frost angegriffenen Laub. Worin diese Veränderung bestehe, kann noch nicht vermuthet werden. Es ist nicht gelungen, wie Macaire angiebt, durch längere Einwirkung von Alkali, aus Blattgelb wieder Blattgrün herzustellen.

Es bleibt nun noch übrig Einiges zu sagen über die braune Farbe des Laubes und einen fetten Stoff von eigener Natur, welchen ich im Birnlaub gefunden habe, und welcher möglicherweise nicht im Laube aller Bäume enthalten ist. Das mit kaltem Alkohol ausgezogene braune Laub wurde mit Alkohol gekocht. Die Flüssigkeit, welche einen Stich in's Gelbe hatte, wurde kochendheifs durch Leinwand filtrirt. Beim Erkalten setzte sich eine Menge gelatinöser Klumpen ab, welche auf ein leinenes Filtrum gebracht und mit kaltem Alkohol gewaschen wurden, bis alle gelbe Mutterlauge durchgegangen war, was sehr langsam ging. Nach dem Trocknen glich die Masse der Kreide, war aber sanft anzufühlen wie Talkerde. Dieser Stoff gehört offenbar zu derselben Klasse von

Körnern, wie das Blattgelb. Es ist ein nicht verseifbares, starres, farbloses Fett, welches bei etwa 73° C. schmilzt, und, bei Abhaltung der Luft, sich unverändert überdestilliren läßt. Es brennt mit leuchtender Flamme. Es löst sich gar nicht in Wasser, erfordert bei 15° C. 425 Th. kalten Alkohols von 0,833 zur Lösung, löst sich aber weit reichlicher in kochendem, so daß die Lösung beim Erkalten geseht, wie gekochte Stärke. In kaltem Aether ist er auch sehr wenig löslich, doch weit mehr als in Alkohol. Von ätzendem Kali wird er nicht gelöst.

Die alkoholische Lösung, aus der sich dieser fette Stoff abgesetzt hat, hinterläßt bei Destillation ein Gemenge von demselben Fett mit Blattgelb, welches durch kalten Alkohol daraus ausgezogen werden kann. Es ist klar, daß etwas von diesem starren Fette dem Blattgelb in der Lösung gefolgt seyn, und also das Blattgelb, von dem ich in dem Vorhergehenden sprach, damit unreinigt seyn muß.

Die braune Farbe des Blattes ward nicht durch Kochen mit Alkohol vermindert, und darin fand sich nichts von dem braunen Farbstoff ausgezogen. Nun versuchte ich, sie mit einer verdünnten Lauge von ätzendem Kali auszu ziehen. Diese färbte sich tief braun und enthielt viel Extract-Absatz aufgelöst; aber die braune Farbe des Laubes blieb dieselbe, und konnte nicht durch frische Kalilauge geschwächt werden. Hieraus scheint es, als erlitte der Holzstoff im Laube einen wahren Färbungsproceß auf Kosten des Extractivstoffs, wenn dieser von der Luft getroffen wird, und Gelegenheit erhält, Absatz zu bilden, welcher sich dann mit dem Holzstoff verbindet, ungefähr auf dieselbe Weise, wie ein Stück Zeug, das in eine Lösung von reducirtem Indig eingetaucht worden, sich blau färbt in dem Augenblick, als darin auf Kosten der Luft Indigblau gebildet wird. Vergebens suchte ich durch Schwefelwasserstoffgas, welches das ausgezogene

braune Laub ein Paar Monate lang umgab, die braune Farbe zu reduciren.

Blattroth.

Alle Bäume und Sträucher, auf welchen ich rothes Laub gefunden habe, sind solche, die rothe Früchte tragen. Ich kann jedoch nicht die Möglichkeit bestreiten, daß es auch andere gebe. Zu dieser Bemerkung wurde ich dadurch geleitet, daß bei neben einander stehenden Hecken von Stachelbeeren, von denen die einen dunkelrothe und die andere grüne Beeren tragen, nach einem und demselben Nachtfroste, das Laub der ersteren schön dunkelroth, das der letzteren aber blaß citronengelb geworden war. Hienach schien es mir der Untersuchung werth, ob nicht die rothe Blattfarbe einerlei sey mit dem Beerenroth. Unglücklicherweise konnte ich diesen Vergleich der Farben nicht bei der rothen Stachelbeere machen, da deren Zeit schon vorüber war, sondern ich mußte dazu den Farbstoff aus dem aufbewahrten Saft von schwarzen Johannisbeeren (*Ribes nigrum*) und Kirschen wählen. Dabei muß ich indeß besonders bemerken, daß das Laub der schwarzen Johannisbeere sich nicht röthet.

Ich sammelte rothe Johannisbeerblätter, und las zum Versuche solche aus, die sichtbar kein Grün mehr zeigten, sondern bis zu den Blattstielen und auf der Unterseite, welche ihre Farbe zuletzt verändert, tief dunkelroth waren. Diese wurden zuerst mit Alkohol von 0,833 behandelt. Die Flüssigkeit war rothgelb. Gemischt mit etwas Wasser, und abdestillirt, bis nur Wasser zurückgeblieben war, schied sich ein Gemenge von Blattgrün, Harz, Blattgelb u. s. w. aus, und die Lösung war tief roth, jedoch mit einem Stich in's Braune. Diese wurde filtrirt und tropfenweis mit einer Lösung von essigsauerm Bleioxyd vermischt. Jeder einfallende Tropfen gab sogleich einen schön grasgrünen Niederschlag, welcher

nach dem Umschütteln schmutzig graubraun wurde. Ich fuhr mit dem Zusatz von Bleilösung fort, bis die grüne Farbe des Niederschlags sich nicht mehr änderte. Hierbei bildete sich eine Bleiverbindung des Farbstoffs, welche durch andere in der Lösung befindliche Stoffe, nämlich Pflanzensäuren, Extractivstoff, dessen Absatz u. s. w. sogleich wieder zersetzt wurde; nachdem diese, zugleich mit etwas Farbstoff, abgeschieden worden, wurde die Flüssigkeit filtrirt und der Farbstoff ausgefällt. Als das Bleisalz keinen Niederschlag mehr gab, hatte die Flüssigkeit ihre Farbe noch nicht ganz verloren, sondern war grün. Sie wurde filtrirt und das Durchgegangene mit Bleiessig versetzt, welcher jedoch nichts fällte; allein nach Eindunstung bis zur Hälfte entstand ein gelblichgrüner Niederschlag und die Flüssigkeit war gelb. Diese beiden Niederschläge wurden, jeder für sich, wohl ausgewaschen, darauf mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beide gaben schön rothe Lösungen, welche, nach Eindunstung bei gelinder Wärme, einen schön dunkelrothen, glänzenden, durchsichtigen Rückstand lieferten. Dieser Rückstand hinterliefs bei Auflösung sowohl in Wasser als in wasserfreiem Alkohol einen rothbraunen, pulverförmigen Stoff, der sich auf Kosten des Farbstoffs an der Luft gebildet hatte. Als die Lösung wieder über Schwefelsäure im luftleeren Raum abgedunstet wurde, entstand nur eine Spur dieses pulverförmigen Stoffs.

Einige Versuche mit Kirschlaub gaben denselben Farbstoff, aber in geringer Menge und zum Theil schon im Blatte verwandelt in diesen rothbraunen Absatz.

Das Blattroth hat folglich keinen Charakter von Blattgrün oder Blattgelb. Es ist ein extractartiger, in Wasser und Alkohol leicht löslicher, in Aether unlöslicher rother Farbstoff, welcher, wie die Extracte, an der Luft zersetzt wird und seinen Absatz giebt; aber dieser Absatz ist etwas löslich in Wasser und hat eine nicht un-

angenehm braunrothe Farbe. Die große Leichtigkeit, mit der sich dieser Farbstoff an der Luft zersetzt, hinderte mich an einer genaueren Untersuchung seiner Eigenschaften und seiner Zusammensetzung. Er ist elektronegativ und verbindet sich mit Alkalien und Salzbasen. Seine Verbindungen haben eine schöne grasgrüne Farbe. Dadurch scheint Macaire's Irrthum in Betreff dieses Stoffs erklärlich; denn wenn man ein roth gewordenes Blatt in eine alkalische Flüssigkeit taucht, so wird es wieder grün, aber nicht von wieder hergestelltem Blattgrün, sondern dadurch, daß das Blattroth mit dem Alkali eine grüne Verbindung giebt, welche das Wasser endlich auszieht. Wenn man ein so wieder grün gemachtes Blatt in eine verdünnte Säure taucht, so wird es abermals roth, aber gewöhnlich von einem andern Farbenton; dagegen wird ein vom Blattgrün gefärbtes Blatt niemals roth durch Säuren.

Es ist eine allgemeine Meinung, daß die rothe Farbe der Blätter, Blumen und Beeren eigentlich blau und nur durch Einwirkung einer Säure roth geworden sey; eine Meinung, zu der man wohl dadurch geführt worden ist, daß die meisten blauen Pflanzenfarben durch Säuren roth und durch Alkalien grün gefärbt werden. Es ist mir indess nicht geglückt, ein Blau daraus darzustellen. Als eine rothe Lösung mit kleinen, zu ihrer Sättigung unzulänglichen Mengen Kalkhydrat vermischt wurde, so entstand zuerst ein geringer brauner Niederschlag von aufgelöstem Absatz, sodann ein grüner, der zu Boden sank und die Flüssigkeit roth zurückliefs. Der grüne Niederschlag war die neutrale Verbindung des Farbstoffs mit der Kalkerde, und die rothe Lösung enthielt auch eine Kalkverbindung, entsprechend einem sauren Salz. Wäre diese rothe Farbe ein von fremden Säuren gerötheter blauer Farbstoff, so würde sich das Blau in der Lösung gezeigt haben; allein als mehr und mehr Kalkhydrat zugesetzt wurde, so blieb das schwächere Roth

mit vermehrtem grünen Niederschlag, und endlich wurde auch die Flüssigkeit grün. Wenn Blattroth mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde gesättigt ist, so verwandelt es sich im Laufe einiger Stunden, und noch schneller in der Wärme, in einen braunrothen Absatz, welcher auch ohne Gegenwart einer Base auf Kosten der Luft gebildet wird. Dieser Körper ist weit beständiger und bestimmt mehr elektro-negativ. Aus concentrirten Lösungen seiner Verbindungen mit Basen wird er durch Säuren gefällt, jedoch nicht gänzlich.

Blattroth, aufgelöst in wasserfreiem Alkohol, liefs sich in halbgefüllten Flaschen mehre Monate lang unzersetzt aufbewahren.

Beerenroth aus dem Saft von Ribes rubrum. Der Saft dieser Beeren hat bekanntlich eine schön dunkelrothe Farbe. Wird er mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so entsteht darin ein schön himmelblauer Niederschlag, welcher eine Verbindung von citronensaurem Bleioxyd mit Farbstoff ist. Führt man mit dem Zusatz von Bleisalz fort, so lange noch etwas niederfällt, so bleibt endlich eine von den fremden Säuren befreite Portion Beerenroth in der Flüssigkeit, welche, nach Sättigung der freien Essigsäure mit Bleiessig, sich durch diesen mit grüner Farbe ausfällen läfst. Wahrscheinlich hat man den blauen Niederschlag mit Bleizucker als einen Beweis angesehen, dafs das Roth in dem Saft nur ein durch Säuren geröthetes Blau sey. Wird der so erhaltene blaue Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche Citronensäure, Apfelsäure und Farbstoff, vermuthlich in chemischer Verbindung mit den Säuren, enthält. Setzt man kohlensaurer Kalk hinzu, zur Sättigung der Säuren, so fällt citronensaurer Kalk nieder, während äpfelsaurer Kalk in Lösung bleibt. Setzt man dann, in kleinen Portionen, Kalkerdehydrat hinzu, so läfst sich äpfelsaurer Kalk niederschlagen, und darauf kann der Ueberrest der Aepfel-

säure durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden. Etwas Farbstoff folgt diesem mit; allein das Meiste bleibt in der Lösung, und man hört mit dem Zusatz von Bleilösung auf, wenn der Niederschlag grün ist und sich so erhält. Man filtrirt nun und schlägt den Farbstoff durch essigsaures Bleioxyd nieder. Dieser Niederschlag ist grün, indess nicht grasgrün, wie der vom Blattroth, sondern blaugrün; aber er ist gar nicht dem gleich, welcher, nach Ausfällung der Säuren aus dem Saft, durch Fällung mit dem Bleisalz erhalten wird, und zeigt, daß die blaue Farbe nur der Verbindung des citronensauren Blei angehört. Ich weiß nicht, ob auch das äpfelsaure Bleioxyd sich so mit dem Farbstoff verbinde; denn dieses Salz kann aus dem blauen Niederschlag ausgekocht werden, und schießt aus der erkaltenden Flüssigkeit farblos an.

Der blaugrüne Niederschlag, welcher, nach Abscheidung der Säuren durch essigsaures Bleioxyd, direct aus dem Saft erhalten wird, giebt, zersetzt durch Schwefelwasserstoff, eine schöne dunkelrothe Flüssigkeit, welche, im Wasserbade eingetrocknet, ein dunkelrothes Extract hinterläßt, aus welchem wasserfreier Alkohol den Farbstoff auszieht, mit Hinterlassung einer braunen Masse, welche aus dem Absatz des Farbstoffs und aus Pectin besteht. Wird er in Etwas kaustischen Ammoniaks aufgelöst und mit ein wenig Essigsäure vermischt, so gelatinirt das Pectin, obwohl gefärbt von etwas Absatz. Der aus den gefällten Bleisalzen erhaltene Farbstoff hinterläßt bei Wiederauflösung in wasserfreiem Alkohol nur Absatz. Nach Verdunstung des Alkohols über Schwefelsäure oder Chlorcalcium im luftleeren Raume erhält man den Farbstoff rein.

Er bildet nun ein durchsichtiges dunkelrothes Extract, das in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse löslich ist, unlöslich aber in Aether. Seine Farbe zieht sich indess etwas mehr in's Purpurrothe als die Farbe des
Blatt-

Blattroth von *Ribes Grossularia*. Seine Auflösung in Wasser giebt, beim Eintrocknen im Wasserbade, einen braunrothen Absatz von ganz gleichem Verhalten mit dem aus Blattroth. Mit Alkalien und farblosen Salzbasen giebt er grüne Verbindungen, aber deren grüne Farbe zieht sich etwas in Blau und ist nicht grasgrün, wie beim Blattroth. Die Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden absorbiren sehr schnell Sauerstoff aus der Luft, und bilden die Verbindung der Absatzfarbe mit Basen, aber die Bleioxydverbindung kann ohne Veränderung getrocknet werden. Zur Hälfte mit Kalkerde gesättigt, wird das Beerenroth nicht blau, sondern verhält sich ganz so, wie ich vom Blattroth angeführt habe.

Auf gleiche Weise habe ich den Farbstoff des Kirschsafts untersucht, und ihn ganz gleich mit dem aus schwarzen Johannisbeeren gefunden.

Die beste Weise zur Abscheidung des Beerenroth ist gewiss die, dass man erst durch kohlensauen Kalk die Citronensäure fällt, sodann mit Bleizucker die Aepfelsäure und einen Theil des Farbstoffs, um sicher zu seyn, dass die Aepfelsäure ganz ausgefällt sey; zu dem Ende setzt man etwas Bleiessig hinzu, filtrirt und fällt sodann mit Bleizucker aus, so lange noch ein grüner Niederschlag entsteht. Diesen wäscht man, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas, verdunstet im luftleeren Raume, löst in Alkohol und hebt den Farbstoff in dieser Auflösung auf.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Farbe der gerötheten Blätter von gleicher Art ist mit der der rothen Beeren und Früchte, und dass die Blätter keinen so allgemeinen Farbstoff enthalten, als das von Macaire Prinsep erdachte Chromule, welches durch Einwirkung verschiedener Reagentien soll aus Grün in Gelb und Roth verwandelt, und sodann wieder in Blattgrün zurückgeführt werden können.

VII. *Verschiedene Folgerungen aus dem specifischen Gewicht der Gase organischer Verbindungen; von J. J. Berzelius.*

(Aus dessen Jahresbericht, No. 18 p. 213 des Originals.)

Die zuerst von Dumas eingeführten und sodann von Mitscherlich und anderen Chemikern fortgesetzten Untersuchungen über das specifische Gewicht unbeständiger Gase führen zu ganz wichtigen Aufschlüssen über die atomistische Zusammensetzung der Körper. Ich habe hierüber in Betreff der Essigsäure, Ameisensäure und der Aetherarten verschiedene Rechnungen angestellt, und will hier meine Resultate mittheilen. Diese Resultate sind meinen Vorgängern entgangen, weil sie ihre Aufmerksamkeit nur auf die Volume der elementaren Bestandtheile richteten, und die Volume der zusammengesetzten Körper, welche als solche die gewogene Verbindung bilden, nicht speciell in Rechnung nahmen.

So hat man das spec. Gewicht des *Essigäthers*, welches = 3,0634, berechnet aus dem Gewicht der Volume der einzelnen Atome, und dadurch erhalten:

$$\begin{array}{rcl}
 4 \text{ Vol. Kohlengas} & = & 6,7424 \text{ 1)} \\
 16 \text{ - Wasserstoffgas} & = & 1,1008 \\
 4 \text{ - Sauerstoffgas} & = & 4,4104 \\
 \hline
 & & 12,2536.
 \end{array}$$

Diese Summe, durch 4 dividirt, giebt 3,0634. Man ist nun bei der Bemerkung stehen geblieben, daß die Bestandtheile von 28 auf 4 verdichtet seyen, ohne da-

1) Das spec. Gew. des Kohlengases = 0,8428 aus dem Kohlenoxydgase hergeleitet, in der Annahme, daß dasselbe, ohne Verdichtung, aus 1 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Kohlengas bestehe.

bei den wahrscheinlichen Schlufs zu ziehen, dafs von diesen vier Volumen zwei Essigsäure und zwei Aether, in Gasform, vereinigt ohne Condensation seyn könnten. Aus dem Folgenden wird man ersehen, zu welchem Resultate die Folgerung hienaus führt.

Der *Aether* wiegt in Gasform 2,5809. Nun machen:

4 Vol. Kohlengas	= 3,3712
10 - Wasserstoffgas	= 0,6880
1 - Sauerstoffgas	= 1,1026
	<hr/>
	5,1618.

Die Hälfte hievon ist 2,5809. Hieraus hat man geschlossen, dafs 15 Vol. zu 2 Vol. verdichtet seyen; aber von diesen ist das eine offenbar Sauerstoffgas. Hiebei ist nun der Fall möglich, dafs das Aethergas auf 1 Vol. Sauerstoffgas enthält entweder 1 Vol. Aetherradical oder 2 Vol. desselben, verdichtet mit dem 1 Vol. Sauerstoffgas von 3 auf 2. Was wirklich der Fall sey, kann durch das specifische Gewicht des *Salzsäure-Aethers* entschieden werden.

Wenn der Aether als ein Oxyd betrachtet wird, so ist bekanntlich sein Radical $= C^4 H^{10}$, für welches wir den von Liebig eingeführten Namen *Aethyl* anwenden wollen. Der Salzsäure-Aether ist dann eine Verbindung von Chlor mit Aethyl, ein *Aethylchlorür* $= C^4 H^{10} + Cl$. Was vom Radical in dieser Verbindung mit 2 Vol. Chlorgas vereinigt ist, entspricht dem im Oxyd mit 1 Vol. Sauerstoffgas Verbundenen, gemäß den gewöhnlichen und allgemein bekannten Verhältnissen. Das spec. Gewicht des Aethylchlorürs ist $= 2,2349$. Es besteht aus:

4 Vol. Kohlengas	= 3,3712
10 - Wasserstoffgas	= 0,6880
2 - Chlorgas	= 4,8807
	<hr/>
	6,9319

was, durch 4 dividirt, 2,2349 giebt. Diese 16 Vol. ha-

ben sich folglich zu 4 verdichtet, von denen 2 Chlor sind. Man kann also mit Recht annehmen, daß die Verdichtung bei den Bestandtheilen des Aethyls stattgefunden habe, daß diese von 14 Vol. zu 2 verdichtet worden seyen. Das Aethyl muß dann wiegen:

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ Vol. Kohlengas} & = & 3,3712 \\ 10 \text{ - Wasserstoffgas} & = & 0,6880 \\ \hline & & 4,0592. \end{array}$$

Hieraus folgt, daß 1 Vol. Aethylgas halb so viel wiegt,

$$\begin{array}{rcl} & \text{also} & = 2,0296 \\ \text{hiez} \frac{1}{2} \text{ Vol. Sauerstoffgas} & = & 0,5513 \\ \hline & \text{giebt} & 2,5809 \end{array}$$

als specifisches Gewicht des Aethergases. Daraus folgt unbestreitbar, daß 1 Vol. Aethergas aus 1 Vol. Aethylgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas besteht, daß also das Aethylgas demselben Gesetze folgt, wie der Wasserstoff oder Stickstoff bei Verbindung mit Sauerstoff, und der Sauerstoff bei Verbindung mit Kohle, daß nämlich 2 Volume des ersteren sich mit 1 Vol. des letzteren verbinden, verdichtet von 3 auf 2. Wir finden also bei den zusammengesetzten organischen Radicalen dasselbe einfache Naturgesetz, dem die einfachen unorganischen gehorchen. — Es folgt daraus ferner, daß der Aether besteht aus 1 Doppelatom des Radicals und 1 At. Sauerstoff

$$= 2C^2H^5 + O \text{ oder } C^2H^5O.$$

Das summarische Resultat für das *Aethyloxyd* (Aether) ist also folgendes: 1 Vol Aethylgas besteht aus 2 Vol. Kohlengas und 5 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet von 7 zu 1. Es wiegt 2,0296, und verbindet sich, ohne Volumsveränderung, mit $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas zu 1 Vol. Aethergas und mit 1 Volum Chlorgas zu 2 Volum Aethylchlorür.

Versuchen wir nun die Anwendung hievon auf die

Essigsäure zu machen. Ein Volum *Essigäther* wiegt, wie wir schon bemerkt, 3,0634, und seine Bestandtheile sind verdichtet von 28 : 4. Diese Verbindung enthält 4 Vol. Sauerstoff, von denen 1 Vol. dem Aethyloxyd angehört, und, wie wir gesehen, 2 Vol. Aethergas entspricht. Die übrigen 2 Volume müssen also Essigsäuregas ausmachen, wenn nämlich, wie wir zu vermuthen allen Grund haben, das gasförmige essigsäure Aethyloxyd 1 Vol. Base und 1 Vol. Säure unverdichtet enthält, was wirklich der Fall ist, wie wir weiterhin sehen werden. Dann besteht es aus:

$\frac{1}{2}$ Vol. Aethyloxydgas	= 1,29015
$\frac{1}{2}$ - Essigsäuregas	= 1,77295
1 - essigs. Aethyloxyd	= 3,06340.

Daraus ergibt sich das Gewicht von 1 Vol. Essigsäure = 3,5459; allein die Essigsäure besteht aus:

4 Vol. Kohlengas	= 3,3712
6 - Wasserstoffgas	= 0,1128
3 - Sauerstoffgas	= 3,3078
	<hr/> 7,0918.

Die Hälfte hievon ist 3,5459. Die 13 Vol. sind also verdichtet zu 2, und enthalten, was auch aus der bekannten procentischen Zusammensetzung der Essigsäure folgt, $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas. Ueber das Volumverhältniß des Radicals giebt diese Bestimmung übrigens keine Sicherheit. Es kann ein halbes oder ein ganzes Volum seyn; wir werden nun sehen, daß es ein ganzes Volum ist.

Im letzten Jahresbericht, pag. 311, erwähnte ich Regnault's Entdeckung von Verbindungen des Essigsäure-Radicals, welches wir *Acetyl* nennen wollen, mit Chlor und Brom ¹⁾. Das spec. Gewicht des Acetylchlorürs, in Gasform, fand er = 2,166 und die Zusa-

1) S. Annalen, Bd. XXXVII S. 77.

mensetzung desselben $= C^4 H^6 + Cl$. Diefs macht in Gasform:

4 Vol. Kohlengas	= 3,3712
6 Vol. Wasserstoffgas	= 0,4128
2 Vol. Chlorgas	= 4,8807
	<hr/>
	8,6647

was, durch 4 dividirt, 2,16617 giebt. Darin haben sich also 12 Volume verdichtet zu 4. Von diesen sind 2 Chlor. Die übrigen 2 müssen also Acetyl gas seyn, aber $8,6647 - 4,8807 = 3,7840$, wovon die Hälfte das Gewicht eines Volums Acetyl $= 1,8920$. Wenn nun 1 Vol. Essigsäure enthält:

1 Vol. Acetyl	= 1,8920
$1\frac{1}{2}$ - Sauerstoffgas	= 1,6539

so wiegt 1 Vol. Essigsäure = 3,5459

ganz wie oben gefunden. Daraus folgt dann klar, dafs die Essigsäure aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff $= C^2 H^3 + 3O$ besteht, und dafs diese Bestandtheile in Gasform von 5 auf 2 verdichtet sind. Aus dem Acetylbromür, dessen spec. Gewicht auch bestimmt wurde, er giebt sich dasselbe Resultat.

Wenden wir nun diese Bestimmung auf das von Liebig entdeckte *Aldehyd* an. Als Gas hat es das spec. Gewicht $= 1,532$, und nach der Analyse und nach einigen Voraussetzungen über seine Zusammensetzung kann es als $C^4 H^6 O + H$, d. h. als Acetyloxydhydrat angesehen werden. Vereinigen sich:

	2 Vol. Acetyl gas	= 3,7840
mit	1 - Sauerstoffgas	= 1,1026
	<hr/>	
zu	2 - Aldehyd	= 4,8866
	<hr/>	
so wiegt	1 - Acetyloxyd	= 2,4433
hiez u	1 - Wassergas	= 0,6201
	<hr/>	
bilden	2 - Aldehyd gas	= 3,0634

also 1 Vol. Aldehydgas wiegt 1,5317, und besteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. Acetyloxyd und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser ¹⁾). Diese Resultate, obwohl mit den angeführten theoretischen Ansichten übereinstimmend, beweisen sie doch nicht, denn andere Gesichtspunkte, unter welchen das Aldehyd betrachtet werden kann, leiten zu gleich annehmbaren Gewichts-Uebereinstimmungen. Da aber das Acetyl in seinem Verhalten ungefähr denselben Gesetzen zu folgen scheint, wie der Stickstoff und der Phosphor, so schien mir klar, daß bei dem Aldehyd, dem niedrigsten Oxydationsgrade des Phosphors ähnlich, eine *unteracetylige Säure* gesucht werden müsse, und daß das *Acetyl-Ammoniak* nichts anderes sey als *unteracetyligsaures Ammoniumoxyd*. Das Aldehyd müßte demnach mit Kalium Wasserstoffgas entwickeln und *unteracetyligsaures Kali* geben.

Diese Ideen theilte ich dem sinnreichen Entdecker des Aldehyds mit, welcher sie prüfte und mir folgende Angabe übersandte: »Wenn Kalium gelinde in Aldehyd erwärmt wird, so entsteht, unter starker Wasserstoffgas-Entwicklung, eine syrupdicke Flüssigkeit, welche, im luftleeren Raume eingetrocknet, ein weißes Salz hinterläßt, welches sich an der Luft nicht bräunt, schwach alkalisch schmeckt und mit Säuren Aldehyd liefert. Es ist *unteracetyligsaures Kali*.« — Erst nach dieser Thatsache ist die Natur des Aldehyds richtig erkannt; sie giebt einen sicheren Grund für die ganze übrige Lehre vom Acetyl und dessen Verbindungen.

Die numerischen Bestimmungen, welche ich hier vorlege, gewähren sicher keine unterhaltende Lectüre; allein

- 1) Als eine nicht unbedeutende Bestätigung der Richtigkeit der angeführten Data verdient bemerkt zu werden, daß das Acetyloxydhydrat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das acetylsaure Aethyloxyd (Essigäther), aber nur die halbe Anzahl einfacher Atome besitzt, und deshalb auch in Gasform nur ein halb so großes specifisches Gewicht als letzteres.

die Wichtigkeit solcher Betrachtungen ist so groß, daß ich kein Bedenken trage, die Leser noch mit einigen zu beschweren, ungeachtet, nachdem das Verfahren zum Gebrauch der specifischen Gewichte einmal angegeben ist, ein Jeder selbst diese Bestimmungen machen kann. Ich betrachte zunächst den *Ameisensäuredampf* und die interessante Reihe von Aetherarten, die Dumas und Peligot vom *Holzgeist* erhalten haben (Jahresbericht, 1835, S. 375. — Annalen, Bd. XXXVI S. 88).

Dumas und Peligot haben gefunden, daß 1 Vol. des neuen Aethers, den sie *Methylenhydrat* heißen, und ich, an der angeführten Stelle, *Holzäther* nannte, hier aber *Methyloxyd* nennen will, aus C^2H^6O besteht, und isomer ist mit Alkohol, dessen spec. Gewicht 1,6005 er auch in Gasform besitzt. Er besteht also aus:

2 Vol. Kohlengas	=1,6856
6 - Wasserstoffgas	=0,4128
1 - Sauerstoffgas	=1,1026
	<hr/>
	3,2010

wovon die Hälfte =1,6005. Er enthält folglich, wie das Aethyloxyd, die Hälfte seines Volums an Sauerstoffgas. Ob das Uebrige $\frac{1}{2}$ oder 1 Vol. sey, kann aus dieser einzigen Thatsache nicht entschieden werden, aber es ergibt sich aus dem spec. Gewicht des *Methylchlorürs*, welches =1,7448. Aus der Analyse ist bekannt, daß der Chlorgehalt desselben $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor entspricht. Zieht man dessen Gewicht =1,22017 ab von dem des Chlorigases, so bleibt für die andere Hälfte des Volums 0,52473, was für 1 Vol. Chlor oder für $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas (die einander aequivalent sind) verdoppelt werden muß. Diefes macht für

	1 Vol. Methylgas	=1,0492
hiez	$\frac{1}{2}$ - Sauerstoffgas	=0,5513
giebt	1 - Methyloxyd	<hr/>
		=1,6005

ganz übereinstimmend mit dem Versuch. Daraus folgt weiter, daß das Methyloxyd aus 1 At. Methyl und 1 At. Sauerstoff $= \text{CH}^3 + \text{O}$ besteht, und folglich analog wie das Aethyloxyd zusammengesetzt ist; daß im Methyl 1 Vol. Kohlengas und 3 Vol. Wasserstoffgas von 4 auf 1 verdichtet sind, und daß 2 Vol. desselben sich mit 1 Vol. Sauerstoffgas verbinden zu 2 Vol. Methyloxydgas.

Dumas und Peligot fanden das Gewicht von 1 Vol. ameisensauren Methyloxyds $= 2,084$; in dieser Menge finden sich 0,80033 Methyloxyd, was genau das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol. ausmacht. Der Rückstand 1,28277 muß dann das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol. *Ameisensäure* seyn. Diese Säure besteht aus:

2 Vol. Kohlengas	$= 1,6856$
2 Vol. Wasserstoffgas	$= 0,1376$
3 Vol. Sauerstoffgas	$= 3,3078$
	<hr/>
	5,1310.

Wenn diese 7 Vol. zu 2 Vol. verdichtet sind, so wiegt 1 Vol. Ameisensäure 2,5655, wovon die Hälfte 1,28275 nahe gleich ist dem, was das Gewicht des ameisensauren Methyloxydgases gegeben hat.

Ein Volum Ameisensäure enthält also $1\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas. Aus der Verbindung ihres Radicals, welches wir *Formyl* nennen wollen, mit Chlor (Dumas's Chloroform) schliessen wir, daß dasselbe 1 Vol. ausmacht.

Aus Dumas's Versuchen ist bekannt, daß die Flüssigkeit, welche man durch Destillation von schwachem Alkohol mit chlorigsaurem Kalk erhält, aus dem Radical der Ameisensäure und 3 Doppelatomen Chlor besteht, d. h. daß sie Ameisensäure ist, dessen Sauerstoff durch das Aequivalent an Chlor ersetzt worden ist. Die:

ses *Formyl-Superchlorid* hat in Gasform das spec. Gewicht 4,1163. Es besteht aus:

	$1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas	= 3,6605
und	$\frac{1}{2}$ - Formylgas	= 0,4558
		<hr/> 4,1163

folglich wiegt:

	1 Vol. Formyl	= 0,9116
das mit	$1\frac{1}{2}$ - Sauerstoffgas	= 1,6539
giebt	1 - Ameisensäuregas	= 2,5655
wie zuvor.		

Daraus folgt, daß im Formyl verdichtet sind 1 Vol. Kohlengas und 1 Vol. Wasserstoffgas zu 1 Volum; und daß 2 Vol. Formyl sich mit 3 Vol. Sauerstoff verbinden, und von 5 zu 2 Vol. Formylsäure oder Ameisensäure verdichten, die dann besteht aus $2\text{CH} + 3\text{O}$ oder CHO^3 .

Dumas und Peligot bestimmten das spec. Gewicht des *Methylfluorürs* in Gasform zu 1,186. Wahrscheinlich ist es ähnlich wie das Chlorür zusammengesetzt und enthält $\frac{1}{2}$ Vol. von jedem seiner Bestandtheile. Zieht man nun von dem Gewicht desselben $\frac{1}{2}$ Vol. Methyl = 0,52473 ab, so bleibt 0,66127 für $\frac{1}{2}$ Vol. Fluor, dessen spec. Gewicht in Gasform dann 1,32254 ist, und sich auch vermuthlich niemals auf eine andere Weise bestimmen lassen wird.

Dumas und Peligot fanden das spec. Gewicht des *benzoësauren Aethyloxyds*, in Gasform, = 5,407. Besteht es aus $\frac{1}{2}$ Vol. Aethyloxydgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Benzoësäuregas, so wiegt das halbe Volum dieser Säure 4,1165, Aber diese Säure besteht aus:

14 Vol. Kohlengas	= 11,7992
10 - Wasserstoffgas	= 0,6880
3 - Sauerstoffgas	= 3,3078
	<hr/> 15,7950.

Wenn nun diese 27 Vol. sich zu 2 Vol. verdichtet haben, so wiegt 1 Vol. Benzoësäure 7,8975, was nur etwas weniger als das Resultat aus der Wägung des Aethergases ist, und zu beweisen scheint, daß das spec. Gewicht des benzoësauren Aethyloxydgases eigentlich 5,28925 seyn muß; eine Abweichung, die bei einem so wenig flüchtigen Körper leicht erklärlich ist.

Mitscherlich fand das spec. Gewicht der wasserhaltigen Benzoësäure in Gasform = 4,27. Besteht sie aus

$$\begin{array}{rcl} \frac{1}{2} \text{ Vol. Benzoësäuregas} & = & 3,94875 \\ \frac{1}{2} \text{ - Wasserdampf} & = & 0,62010 \end{array}$$

$$\text{so wiegt 1 wasserhalt. Säure} = 4,56885$$

woraus man sieht, daß die Versuche um das eigentliche richtige Verhältniß variiren, was beweist, daß das Gas der Benzoësäure, wie das der beiden vorhergehenden Gase, $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas enthält, und daraus dürfte man schließen können, daß sie 1 Vol. Radical enthält, und besteht aus $2C^7H^5 + 3O = C^7H^5O^3$.

In der jetzt erscheinenden deutschen Ausgabe meines Lehrbuches habe ich auf diese Weise alle in Gasform gewägten organischen Verbindungen zu bestimmen gesucht, da mir dieser zu einigen erklärenden Resultaten zu führen schien. Zur leichteren Uebersicht will ich hier alle neuen spec. Gewichte, welche aus den angeführten Berechnungen hergeleitet werden können, zusammenfassen:

			Verdichtung.
Aethyl	$2C + 5H$	2,0296	7 : 1
Methyl	$C + 3H$	1,0492	4 : 1
Acetyl	$2C + 3H$	1,8920	5 : 2
Unteracetylige Säure	$C^2H^3 + O$	2,4433	11 : 2
Acetylsäure	$C^2H^3 + 3O$	3,5459	13 : 2
Formyl	$C + H$	0,9116	2 : 1
Formylsäure	$C H + 3O$	2,5655	7 : 1

		Verdichtung.
Benzoëssäure	$\text{C}^7\text{H}^5 + 3\text{O}$	7,8975 27 : 2
Fluor		1,3225

Werfen wir jetzt von dem Resultate dieser Berechnungen einen Rückblick auf die beiden abweichenden Ansichten über die Zusammensetzung der Aetherarten. Die eine dieser Ansichten betrachtet dieselben als Oxyde zusammengesetzter Radicale, und die andere als Hydrate von Kohlenwasserstoff C^4H^8 und C^2H^6 , welche noch eben so wenig für sich dargestellt sind als die angenommenen Radicale C^2H^5 und CH^3 . Auch aus dieser letzteren Ansicht kann man entsprechende Herleitungen von dem specifischen Gewichte der Verbindungen aufstellen, worin aber ein, durch keine gewöhnlichen Verwandtschaften abzuschheidendes Wasseratom beständig eingeht, nach Erforderniß bald mit der Säure, bald mit dem Kohlenwasserstoff. Man mag wählen, welche Ansicht man will, die numerischen Resultate bleiben immer dieselben; sucht man aber die einfachste, die am besten mit den Erfahrungen über die unorganische Natur übereinstimmende, so ist es gewiß die, welcher hier der Vorzug gegeben wurde. Vielleicht ist Dumas jetzt der Einzige, welcher die Ansicht, daß der Aether ein Hydrat von Kohlenwasserstoff sey, ernstlich vertheidigt; allein da er in allen seinen Arbeiten, die vom Aether handeln, versichert, daß er und sein nunmehr verstorbener Theilhaber an der älteren verdienstvollen Arbeit über die Aetherarten, Boullay, Urheber beider Ansichten seyen, und er zur Bestärkung davon, daß er und Boullay schon 1828 die Idee vom Aether als Oxyd von C^2H^5 aufgestellt habe, in seinem Handbuche der angewandten Chemie, T. V. p. 91, nichts anderes anzuführen weiß, als Folgendes: »Die Zusammensetzung dieser Körper muß dann seyn:

1 Vol. Aethergas = $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ Vol. ölbildendes Gas} \\ 1 \text{ Vol. Wassergas} \end{array} \right.$

so dürfte dieß mehr zu betrachten seyn als ein Manöver, den Uebergang von der einen eigenen Hypothese zu der andern vorzubereiten, denn als einen Versuch sich mit einem so offenbar fremden Federchen zu schmücken, welches unter seinem übrigen wissenschaftlichen Flitterstaat wirklich nicht bemerkt werden würde.

VIII. Ueber die Zusammensetzung einiger organischen Säuren; von den HH. Dumas und Liebig.

(*Compt. rend. T. V p. 863.*)

Zur Zeit, da die Elementar-Analyse unter den Händen der HH. Gay-Lussac und Thénard jenen Grad von Genauigkeit erreichte, welcher ihren Nachfolgern erlaubt hat, gewisse Anwendungen davon auf das Studium der Zusammensetzung organischer Körper zu machen, unternahmen jene berühmten Chemiker eine Analyse des citronensauren Kalks. Späterhin bestimmte Hr. Berzelius die Zusammensetzung der Citronensäure und des citronensauren Bleioxyds; die Zusammensetzung dieser Säuren schien dadurch unabänderlich festgesetzt zu seyn. Indefs fand Hr. Berzelius selbst durch spätere Untersuchungen, daß die Citronensäure, betrachtet als $C^4H^4O^4$, wie man es bis dahin gethan, Salze von sehr ungewöhnlichen Eigenschaften erzeugen würde. Das Natron und das Barytsalz z. B., bis 200° C. erhitzt, verlieren Wasser, was sie nicht enthielten. Ihre Säure scheint also zersetzt worden zu seyn. Wenn man indess diese Salze mit Wasser in Berührung bringt, findet man in ihnen wieder die gewöhnliche Citronensäure mit allen ihren

Eigenschaften. Diese scheinbare Beweglichkeit der Elemente der Citronensäure hat Ansehen bei allen Chemikern erregt. Es sind wohl wenige, die nicht einige Versuche gemacht hätten, in der Hoffnung eine richtige Erklärung hievon aufzufinden. Wir haben geglaubt, die Untersuchung dieser grossen Schwierigkeit sey eine der ersten Aufgaben, die uns bei dem unternommenen allgemeinen Studium beschäftigen müsse.

Wir glauben sie gelöst zu haben. Wirklich haben wir gefunden, dafs man, bei gehöriger Vorsicht, den meisten citronensauren Salzen die nämliche Menge Wasser entziehen kann, welche das Natron- und das Barytsalz bei den Versuchen des Hrn. Berzelius verloren. Man mufs also annehmen, dafs dieses Wasser nicht wirklich zur Zusammensetzung der Citronensäure gehört. Allein dieses angenommen, bleibt noch die Schwierigkeit, zu erklären, wie bei Hrn. Berzelius Versuchen, gleichwie bei den unsrigen, jedes Atom Citronensäure blofs ein Drittel Atom Wasser verliere, und niemals mehr.

Diese Schwierigkeit kann bei den älteren Ansichten über die Natur der Säuren nur durch die Voraussetzung beseitigt werden, dafs das Atom der *Citronensäure* zu verdreifachen sey, man also in den neutralen citronensauren Salzen wirklich drei Atome Basis habe. Man würde also die folgende Reihe haben:

Wahre Säure $C_{12}H_{10}O_{11}$

Getrockn. - $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O$

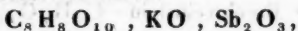
Krystallis. - $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O + 2H_2O$

Wahre Salze $C_{12}H_{10}O_{11} + 3BaO$, od. $3NaO$ od. $3AgO$.

Nach Aufstellung dieser Punkte haben wir uns mit lebhaftem Interesse mit einer Aufgabe gleicher Ordnung beschäftigt, die durch die neueren Untersuchungen des Hrn. Biot und des Hrn. Fremy, und durch einige noch nicht veröffentlichte Versuche des Hrn. Peligot erhoben worden ist. Die für die Weinsäure angenommene Formel paßt nämlich nicht mehr auf die Gesamtheit

der von ihnen beobachteten Resultate. Nach den Analysen des Hrn. Berzelius ist die Weinsäure $C_4H_4O_5$. Diese Analysen sind an sich nicht zweifelhaft; allein wir haben starke Gründe zu glauben, daß die Weinsäure, wie die Citronensäure, fähig ist, Wasser auf Kosten ihrer eigenen Bestandtheile zu verlieren.

Um diese Ansicht zu bewähren, haben wir viele Analysen mit dem Brechweinstein unternommen, und uns dadurch überzeugt, daß derselbe zwei Atome Wasser verliert, welches er nicht enthält. Jedes Atom Säure, welches in die Zusammensetzung des Brechweinsteins eingeht, verliert also ein Atom Wasser. Statt den Brechweinstein vorzustellen durch:



mufs man schreiben:



Die beiden Atome Wasser entweichen bei $220^\circ C.$, und sind unabhängig vom Krystallwasser des Brechweinsteins.

Die *Mekonsäure* und *Cyanursäure* bieten ähnliche Erscheinungen dar.

Hier ist also eine neue Klasse von Erscheinungen, welche allgemein zu werden strebt, und aus welcher folgendes Gesetz hervorzugehen scheint: Bei der Citronen-, Wein-, Mekon- und Cyanursäure kann jedes Atom Sauerstoff der Basen, mit denen sie sich vereinigen, verdrängen, und ersetzen ein Atom Sauerstoff, welches als Wasser entweicht. Diese Säuren stellen also nicht Salze mit Ueberschufs an Base dar, sondern Salze von gleicher Ordnung mit den gewöhnlichen phosphorsauren.

Man erlaube uns hinzuzufügen, daß diese merkwürdigen Erscheinungen sich einfacher und allgemeiner auffassen lassen, wenn man die genannten Säuren als *Wasserstoffsäuren* einer neuen Art betrachtet.

Die *Weinsäure* z. B., betrachtet wie bisher, giebt die Formeln:

Wahre Säure	$C_4H_4O_5$
Wasserhaltige Säure	$C_4H_4O_5 \cdot H_2O$
Neutrales Kalisalz	$C_4H_4O_5 \cdot K O$
Weinstein	$C_4H_4O_5 \cdot KO + C_4H_4O_5 \cdot H_2O$
Brechweinstein	$2C_4H_4O_5 + KO + Sb_2O_3$

Diese verwickelten Formeln werden sehr einfach, wenn man sie folgendermassen schreibt:

Wasserstoffsäure	$C_8H_4O_{12} \cdot H_8$
Neutrales Kalisalz	$C_8H_4O_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} K_2 \\ H_4 \end{smallmatrix} \right\}$
Weinstein	$C_8H_4O_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} K \\ H_6 \end{smallmatrix} \right\}$
Wasserfreier Brechweinstein	$C_8H_4O_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} K \\ Sb_2 \end{smallmatrix} \right\}$

Hieraus sieht man, dass es wasserfreie Weinsäure nicht giebt, dass man ein Radical $C_8H_4O_{12}$ annehmen muss, welches mit H_8 eine *Wasserstoffsäure* neuer Art ausmacht.

Dies angenommen, werden alle Verbindungen des Weinsäure-Radicals ausgedrückt, wenn man sagt: dass in diesen Verbindungen der Wasserstoff ganz oder theilweise durch sein Aequivalent an Metall ersetzt werde, wie dies bei allen ähnlichen Ersetzungen der Fall ist.

Wir können ohne Mühe zeigen, dass sich auch die Citronensäure, Mekonsäure und Cyanursäure als Wasserstoffsäuren betrachten lassen. Man findet in unserer Abhandlung eine experimentelle Discussion dieses neuen Gesichtspunktes, welcher den Meinungen des Hrn. Du-long in Betreff der Oxalsäure eine unerwartete Ausdehnung giebt.

IX. Ueber die Naphthalinschwefelsäure;
von J. J. Berzelius.

(Ann. de chim. et de phys. T. LXV p. 290.)

Die Pflanzen-Schwefelsäuren (*acides végeto-sulfuriques*) scheinen von zweierlei Art zu seyn. In der einen spielt die organische Substanz die Rolle einer Basis, und kann durch eine stärkere Base aus ihrer Verbindung ausgetrieben werden; von der Art sind die *Weinschwefelsäure* und *Methylschwefelsäure*. Ihr Sättigungsvermögen ist auf die Hälfte zurückgeführt, weil die organische Base die andere Hälfte der Säure sättigt. Sie geben keine sauren oder basischen Salze, da ihre Salze Doppelsalze von der organischen und der unorganischen Base sind. Bei der andern Art ist die organische Substanz nicht basisch, kann nicht durch eine stärkere Base ausgetrieben werden, und ändert nicht das Sättigungsvermögen der Schwefelsäure. Diese Säuren können sowohl saure als basische Salze liefern. Ihr Prototyp ist die *Benzoëschwefelsäure*.

Unter diesem Gesichtspunkt habe ich Versuche unternommen, um zu bestimmen, zu welcher Gattung diese oder jene Pflanzen-Schwefelsäure gehöre. Ich begann mit der *Isäthionsäure*, deren Verschiedenheit in der Zusammensetzung mit der isomeren Schwefelweinsäure Hr. Liebig zuerst erklärt hat. Meine Resultate stimmen mit den seinigen überein; allein ich erkläre die Zusammensetzung auf eine etwas andere Weise. Hr. Liebig hat gefunden, daß das isäthionsaure Kali, behandelt mit Kalihydrat in einer so hohen Temperatur, daß die darin enthaltene organische Substanz zerstört wird, schwefligsaures Kali, gemengt mit schwefelsaurem giebt; und daraus schließt er, daß die Säure Unterschwefelsäure enthalte, weil das weinschwefelsaure Kali, eben so behandelt, nicht dasselbe Resultat liefert. Dieser Schluss ist

vielleicht richtig, aber noch des Beweises bedürftig, denn Kali treibt das Aethyloxyd, d. h. den Aether, aus, und bildet schwefelsaures Kali. Ich erhitzte ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit einem verbrennlichen Kalisalz, z. B. margarinsauren Kali, und Kalihydrat. Die Pflanzensäure ward zerstört; allein bei keinem meiner Versuche fand ich schweflige Säure im Rückstand, wie sehr ich auch die Temperatur mäßigte. Es hat also grofse Wahrscheinlichkeit, dafs die Folgerung von Hrn. Liebig richtig ist. Er betrachtet das isäthionsaure Kali als $\text{K S} + \text{C}^4 \text{H}^8 \text{O} + \text{H}$, und läfst das Atom Wasser durch eine Verwandtschaft halten, die einer Temperatur von 350°C . widersteht. Diefs schien mir nicht recht verträglich mit dem gewöhnlichen Verhalten des Wassers. Es ist rationeller anzunehmen, Wasserstoff und Sauerstoff seyen Bestandtheile der organischen Substanz, die dann $\text{C}^4 \text{H}^{10} + 2\text{O}$ seyn würde, d. h. ein Aethylhyperoxyd, und diese würde dann mit Hyposulfaten von Wasser, Baryt, Kali u. s. w. verbunden seyn. Die Hypothese läfst indess keine entscheidenden Beweise zu.

Ich wählte darauf die *Naphthalinschwefelsäure* als Gegenstand der Untersuchung. Was man Naphthalinschwefelsäure nennt, ist ein Gemenge von zwei verschiedenartigen Säuren, deren eine jedoch in Ueberschufs vorhanden ist. Das gewöhnliche naphthalinschwefelsaure Salz ist ein Gemenge von zwei schwer mit Genauigkeit trennbaren Salzen. Ich mufs jedoch bemerken, dafs die Säure des Salzes, welches Hr. Faraday *Glowing sulfonaphthalate of Baryte* nennt, und welches sich nur selten bildet, nicht darunter ist.

Um die beiden mit einander gemengten Salze zu trennen, dampfte ich ihre Lösung ab, bis sie anfang eine Salzhaut auf ihrer Oberfläche abzusetzen, und vermischte sie dann mit dem doppelten ihres Volums an Alkohol von 0,833.

Nach einigen Minuten begann das eine Salz sich in Gestalt eines weissen Pulvers niederzuschlagen. Nach

12 bis 16 Stunden setzte die Lösung nichts mehr ab. Die Salze sind indess noch nicht vollständig getrennt oder rein; allein es würde zu weit führen hier die Details ihrer gänzlichen Reinigung anzugeben.

Das aufgelöste Salz ist das wahre naphthalinschwefelsäure. Es krystallisirt in glänzenden Plättchen, welche, getrocknet, wie Silber aussehen, vor allem das Barytsalz, wenn man es durch Erkalten krystallisirt hat.

Es scheint, Hr. Faraday habe es rein gehabt, da er 41,70 Procent schwefelsauren Baryt daraus gewann. Offenbar kann es nicht aus Naphthalin und Schwefelsäure zusammengesetzt seyn, weil es sonst 40 Procent schwefelsauren Baryt geben müßte. Vielmehr besteht es aus 2 At. Naphthalin und 1 At. Unterschwefelsäure, verbunden mit 1 At. Baryt, $= \text{Ba} \ddot{\text{S}} + 2 \text{C}^{10} \text{H}^8$. Es muß also naphthalin-unterschwefelsaurer Baryt genannt werden.

Das andere Barytsalz läßt sich nicht krystallisirt erhalten; es löst sich sehr langsam und weit weniger in Wasser als das erstere. In Alkohol, selbst in sehr verdünntem, ist es wenig löslich. Es giebt 50,9 Procent schwefelsauren Baryts. Für sich in einem Glasrohr erhitzt, giebt es im Moment der Zersetzung etwas sublimirtes Naphthalin und ein saures Gas, welches nicht den Geruch der schwefligen Säure besitzt, aber im Gaumen die eigenthümliche Empfindung dieser Säure hervorbringt. Dieß Salz besteht aus 1 At. schwefelsauren Baryt, 1 At. Schwefelsäure, 11 At. Kohle und 9 At. Wasserstoff.

	Versuch.	Atome.	Rechnung.
Schwefelsaurer Baryt	50,930	1	50,906
Schwefelsäure	17,507	1	17,507
Kohle	29,523	11	29,526
Wasserstoff	1,925	9	1,961

Beide Arten Säure geben keine Spur von schwefelsaurem Salz, wenn man sie heiß mit einem Ueberschuß

von concentrirter Aetzkallilauge behandelt; allein beide geben schwefligsaures Kali, wenn man sie bis zur Zerstörung der organischen Substanz mit Aetzkali erhitzt. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß beide Unterschweifelsäure enthalten. Das Salz der letzteren würde seyn $= \text{Ba}\ddot{\text{S}} + \text{C}^{11}\text{H}^9\text{O}$. Unter diesem Gesichtspunkt nenne ich die neue Säure *Naphthinunterschweifelsäure* (*acide hyposulfonaphthinique*). Diese Säure bildet sich auch, wenn man Naphthalin mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure behandelt. Zugleich bilden sich andere Körper von interessanter Zusammensetzung. Die Säure des *Glowing salt* (verglimmenden Salzes) von Faraday scheint isomer zu seyn mit der Naphthalinunterschweifelsäure.

Ich vermurthe, daß die beiden blauen Säuren des Indigo auch Unterschweifelsäure enthalten. Ich beschäufte mich gegenwärtig mit ihrer Untersuchung. Ich habe Hrn. Dumas's Resultate über denselben Gegenstand gesehen; offenbar stimmt seine Analyse der *sulfindylate de potasse* sehr wohl mit dieser Idee. Vergebens habe ich gesucht schwefelsaure Salze zu erzeugen durch Behandlung von indigischweifelsauren Salzen mit anderen stärkeren Basen. Es wird nur die organische Substanz verändert, und ich habe wenigstens fünf neue Pflanzenschweifelsäuren von verschiedener Farbe dargestellt, deren Zusammensetzung ich zu untersuchen Willens bin.

**X. Ueber die Schwefelblumen;
von Dr. J. Fritzsche.**

(Mitgetheilt vom Verfasser aus den Berichten der Petersburger
Academie.)

Bei der mikroskopischen Untersuchung der im Handel vorkommenden Schwefelblumen fand ich, daß die Annahme, die Schwefelblumen bestehen aus sehr feinen Krystallen, unrichtig sey, und daß dieselben vielmehr ein Haufwerk kleiner, mannigfach an einander gereihter Kugeln darstellen, deren Durchmesser bei den von mir untersuchten ungefähr zwischen $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ einer Linie variierte. Sie sind bei einer 200 maligen Linearvergrößerung, deren ich mich im Verlaufe dieser Untersuchungen fortwährend bediente, selbst in Flüssigkeiten liegend betrachtet, fast ganz undurchsichtig, ihre Oberfläche ist glatt; sie geben beim Zerdrücken unregelmäßige Bruchstücke, und es läßt sich also durch die Beobachtung keine krystallinische Structur an ihnen nachweisen, obgleich wir sie ihnen der Theorie nach dennoch zuschreiben müssen. Um zu erfahren, welchem Umstande sie ihre Kugelgestalt verdanken, destillirte ich Schwefel aus einer kleinen Retorte, liefs den, im Anfange der Destillation sich bildenden Strom von Schwefelblumen auf kleine Glasplatten fallen, und erhielt so, wenn ich den Strom nur sehr kurze Zeit auf eine Stelle fallen liefs, in kleineren oder gröfseren Abständen von einander liegende *Kugeln*, deren Durchmesser $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{40}$ einer Linie ungefähr betrug. Sie sind, so frisch bereitet, durchsichtig, und befinden sich in dem bekannten zähen Zustande des Schwefels, was sich mit vieler Leichtigkeit nachweisen läfst, wenn man mit dem Finger über sie hinfährt, wodurch sie theils zusammengeballt, theils in

lange Fäden ausgezogen werden. Läßt man solche, mit frisch gebildeten Schwefelblumen bestreute Glasplatten an der Luft liegen, ohne sie zu berühren oder überhaupt zu erschüttern, so bleiben die Kugeln mehrere Tage lang unverändert, und da in den Kammern, wo man im Großen Schwefelblumen darstellt, nicht nur diese Bedingungen vollkommen erfüllt sind, sondern auch noch ein Mangel an Licht stattfindet, so sind diess wahrscheinlich die Gründe, weshalb die Schwefelblumen bei ihrem allmäligen Erhärten ihre runde Form und glatte Oberfläche beibehalten. Diess findet nämlich nicht statt, wenn die Glasplatten, worauf die zähen Kugeln sich befinden, erschüttert und dem Lichte ausgesetzt werden; es geht dann eine fortschreitende Veränderung vor sich, und man erhält, nach kürzerer oder längerer Dauer des Liegens, verschiedene Producte. Die ersten Folgen der Erschütterung sind ein Zusammenfließen nahe liegender Kugeln ohne weitere Veränderung; selbst nach einigen Tagen sind die Kugeln noch flüssig genug, um diese Erscheinung zu zeigen, und der, durch ein starkes Ausathmen während der Beobachtung durch das Mikroskop, hervorgebrachte Luftstrom reicht hin sie hervorzurufen. Die erste Veränderung ihrer Structur beginnt nun nach einer oder einigen Stunden, oder selbst in noch kürzerer Zeit, und besteht in einem Undurchsichtigwerden, welches gewöhnlich mit dem Verluste der glatten Oberfläche und der Kugelgestalt zugleich eintritt, und von dem ersten Schritte zur Annahme einer krystallinischen Structur herrührt. Die Kugeln breiten sich nämlich auf der Glasplatte aus, und es entstehen daraus mehr oder weniger regelmässige Halbkugeln, aus deren Oberfläche Enden von Krystallen als kleine Spitzen hervorragen. Allmählig nehmen diese Spitzen sowohl an Umfang als an Länge zu, und bilden nach einigen Tagen einen durchsichtigen Ring von kleinen Krystallen um den dunkeln, durch die krystallinische Structur der Oberfläche mar-

morirt erscheinenden Kern, welcher noch längere Zeit in seinem zähen Zustande zu verharren scheint; nicht selten auch sind dann aus ihnen feine, prismatische, blattartige Krystalle herausgewachsen, deren Länge oft das Doppelte des Durchmessers des Schwefelkornes beträgt. Nach 5 bis 6 Tagen sind schon viele dieser Körner ganz durchsichtig geworden, und bilden dann Gruppen von Krystallen; aus anderen sind einzelne, vollkommen ausgebildete Krystalle entstanden, und da gewöhnlich auch noch ganz unveränderte zähe Kugeln vorhanden sind, so bietet eine, anfangs mit kleinen Kugeln gleichförmig besät gewesene Glasplatte nun alle Stufen der erfolgten Veränderungen dar.

Die Bildung der einzelnen Krystalle, deren Form unverkennbar das Rhombenoctaëder des Schwefels ist, kann man schon nach einigen Stunden dadurch hervorrufen, daß man mit einer Nadelspitze Striche durch die auf einer Glasplatte befindlichen frisch gebildeten Kugeln zieht; es bleibt dabei gewöhnlich eine sehr dünne Schicht Schwefel auf der Fläche des Glases kleben, und die so gebildeten Strafsen erscheinen nach kurzer Zeit mit kleinen Krystallen besät, deren Form man, trotz dem, daß der Durchmesser ihrer Hauptaxe oft nur $\frac{1}{200}$ einer Linie beträgt, mit völliger Bestimmtheit erkennen kann. Größere einzelne Krystalle bilden sich, wie es scheint, unmittelbar durch die allmälige Einwirkung des Lichts aus Kugeln, welche durch Zusammenfließen mehrerer kleiner gebildet worden sind: ich fand sie in allen Gröfsen bis zu $\frac{1}{25}$ Linie Durchmesser ihrer Hauptaxe.

Weit einfacher erscheint der Verlauf der Veränderungen, und weit schneller ist er vollendet, wenn man die mit frischen Schwefelblumen bestreuten Glasplatten mit Oel benetzt. Die Kugeln behalten dann ihre Form und Durchsichtigkeit, werden aber allmähig kleiner, und es bilden sich dafür an einzelnen Stellen große Krystalle, von denen ich einen in wenigen Stunden bis zu

$\frac{1}{6}$ Linie Durchmesser der Hauptaxe angewachsen fand. Viele derselben haben eine Menge secundärer Flächen (Abstumpfung und Zuspitzung der Endecken etc.), andere sind dendritenförmig an einander gereiht, und noch andere bilden dünne Blätter oft bis über $\frac{1}{2}$ Linie Länge. Läßt man die frischen Schwefelblumen auf Glasplatten fallen, welche vorher mit Oel bestrichen waren, so geht die Umwandlung der Kugeln in große Krystalle noch schneller und schöner vor sich, indem dann wahrscheinlich die Adhäsion des Schwefels am Glase nicht hindernd einwirken kann. Unstreitig spielt bei dieser merkwürdigen Umwandlung das Auflösungsvermögen des Oeles für den Schwefel eine wichtige Rolle; unbegreiflich bleibt es aber, warum das Oel gleichsam nur den Vermittler zur Krystallbildung spielt, und den eben aufgelösten Schwefel sogleich wieder absetzt.

Läßt man zähen Schwefel als Fäden in Oel fallen, so bleibt dieses so lange ohne Einwirkung, als jene ihren zähen Zustand behalten; sobald sie aber anfangen undurchsichtig zu werden, so bedeckt sich ihre Oberfläche gleichzeitig mit kleinen Krystallen, welche bei geringer Berührung sich ablösen und als vollkommen ausgebildete Individuen sich darstellen. Gießt man auf geschmolzenen Schwefel Oel und läßt ihn nun erkalten, so bilden sich in dem Oele ziemlich große Krystalle, die man sehr bequem mit bloßem Auge erkennen kann; sie entstehen aber nicht unmittelbar nach dem Erkalten, sondern erst nach einigen Stunden, und wahrscheinlich waren auch in diesem Falle keinesweges alle Krystalle auf einmal in dem Oele aufgelöst gewesen, sondern bildeten sich auf dieselbe Art, wie jene aus den Kugeln. Hatte das Oel, welches man zu diesem Versuche anwendete, vorher schon mit Schwefel in Berührung gestanden, so erfolgte die Bildung der Krystalle sehr viel schneller; es bildete sich in diesem Falle zuerst eine Menge langer, blattartiger Krystalle in dem Oele, wel-

che jedoch nach einiger Zeit entweder sich in eine zusammenhängende Masse kleiner, rhombenoctaëdrischer Krystalle mit Beibehaltung ihrer Form umwandelten, oder auch ganz verschwanden, indem sich an anderen Stellen eine Menge kleiner Rhombenoctaëder bildeten. Es scheint daraus einerseits hervorzugehen, daß die blattartigen Krystalle der zweiten prismatischen Form des Schwefels angehörten, und andererseits scheinen diese Versuche zu beweisen, daß das Oel die oben beschriebene Einwirkung auf den Schwefel nur dann äufsert, wenn der Schwefel krystallinische Structur anzunehmen im Begriff steht oder eben angenommen hat.

Legt man sehr feine, eben gebildete, durch Schmelzen erhaltene Schwefelkrystalle in Oel, so wird die Einwirkung desselben erst nach 10 bis 14 Tagen bemerkbar; es wandeln sich aber hierbei nur die Krystalle selbst in aneinandergereihte Krystalle der rhombenoctaëdrischen Form um, und man sieht keine Krystalle um sie herum in dem Oele entstehen. Waren die Krystalle durch Liegen an der Luft schon undurchsichtig geworden, ehe man sie in Oel legt, so bemerkt man auch nach langem Liegen keine andere Einwirkung, als daß sich die Krystalle gleichsam mit einem Netze umgeben, als ob das Oel den einen Theil des Krystalles aufgelöst und ausgefressen, den andern dagegen unangetastet gelassen habe; die Theilchen, aus welchen dieses Netz besteht, sind aber so klein, daß es unmöglich ist zu bestimmen, ob sie Krystalle sind oder nicht. An käuflichen Schwefelblumen sah ich, auch nach langem Liegen in Oel, keine Veränderung.

Um zu untersuchen, in welcher Form der Schwefel bei seiner Ausscheidung auf nassem Wege sich zeigt, wählte ich die Zersetzung des unterschweflichtsauren Natrons durch Säure, und fand, *daß der Schwefel auch hierbei in seinem zähen Zustande ausgeschieden wird.* Er bildet, nach Verhältniß der Concentration der Lösungen, gröfsere oder kleinere Kugeln, welche unter Was-

ser längere Zeit ihren zähen Zustand beibehalten, an der Luft und mit Oel aber ähnliche Erscheinungen geben, wie die frischen Schwefelblumen. Den bei anderen Zersetzungen abgeschiedenen Schwefel habe ich nicht untersucht, weil sie ja fast nur bei gleichzeitigem Vorhandenseyn von Schwefelwasserstoff erfolgen, und dann ein Wasserstoffgehalt Ursache eines weichen Aggregatzustandes seyn könnte ¹).

**XI. Untersuchung eines, nach einem Anfall von Magenkrampf gelassenen Harns;
von Leopold Gmelin in Heidelberg.**

Der Harn war klar, in Masse braun wie Bier, in dünnen Schichten gelb.

Mit viel Salzsäure lieferte er ein klares, braunes Gemisch, mit viel Salpetersäure ein klares rothes Gemisch, ohne dafs der rothen Färbung eine grüne und violette vorangegangen wäre.

Wenig Salzsäure veranlafste Trübung und braunen Niederschlag. Dieser löste sich in wäfsrigem Kali zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche mit wenig Salpetersäure einen violetten Niederschlag, mit mehr Salpetersäure eine schön rothe Lösung gab (ebenfalls ohne dafs eine grüne Färbung vorausgegangen wäre). Auch liefs jener braune Niederschlag, mit Salpetersäure abgedampft, einen schönen rothen Fleck von Purpursäure.

Wenig Salpetersäure verhielt sich gegen den Harn wie wenig Salzsäure, nur war die rothe Färbung des in Kali gelösten Niederschlages durch Salpetersäure weniger lebhaft.

Der Harn, 24 Stunden sich selbst überlassen, gab ein rosenrothes Sediment, blieb aber noch braun, und gab mit wenig Salzsäure denselben Niederschlag wie oben.

1) Vergl. Frankenheim, Annal. Bd. XXXIX S. 376.

Der Harn enthielt bienach Harnsäure, Purpursäure und verändertes Gallenbraun, welches demselben die braune Farbe ertheilte, und bei der Fällung durch wenig Säure mit der Harnsäure niederfiel. Der vorübergehende ikterische Zustand war wahrscheinlich durch einen consensuellen Krampf in den Abführungsgängen der Leber hervorgebracht worden. Die Veränderung, die das Gallenbraun auf seinem Wege durch das Blut in die Nieren (vielleicht mittelst der Respiration) erlitten hatte, war die Ursache, daß der Harn mit Salpetersäure nicht erst eine grüne und violette, sondern sogleich eine rothe Farbe annahm, wie ich dieses auch schon bisweilen bei anderen ikterischen Harnen wahrzunehmen Gelegenheit hatte, während mancher vor der rothen Fällung die grüne deutlich zeigt.

XII. *Auflöslichkeit des Quecksilberoxyds in Wasser; von R. F. Marchand.*

Die Angabe einiger Chemiker, namentlich Donovan's, Guibourt's und Thomson's, daß das Quecksilberoxyd in Wasser etwas auflöslich sey, wird von anderen, vorzüglich von Ure, bestritten. Man kann mit Gmelin vermuthen, die erstgenannten Gelehrten haben ein Oxyd angewandt, welches nicht ganz frei von salpetersaurem Salze gewesen sey, wodurch freilich eine theilweise Auflöslichkeit des Präparates bedingt werden muß. Am leichtesten liefse sich die Frage hierüber durch Anwendung des Hydrargyrum rubrum praecipitatum per se entscheiden, unter welchem obsoleten Namen man bekanntlich das, durch Einwirkung der Wärme auf reines Quecksilber bereitete Oxyd versteht; doch wird dieses Präparat nicht mehr bereitet, und es ist sehr mühsam und langwierig, es sich selbst darzustellen.

Ich erhitze deshalb ganz reines Quecksilberoxyd, welches ich mir zu diesem Behufe dargestellt hatte, unter beständigem Umrühren so stark, daß ein großer Theil desselben in metallisches Quecksilber und Sauerstoff zersetzt wurde, so daß ich wohl annehmen konnte, alles anwesende salpetersaure Salz zersetzt zu haben.

Wurde das so behandelte Oxyd mit destillirtem Wasser gekocht, und die decantirte Flüssigkeit filtrirt, so wurde dieselbe durch Hydrothionammoniak sehr deutlich braun gefärbt. Diese Reaction verschwand nicht, nachdem dasselbe Oxyd wohl zwanzig Mal ausgekocht, und endlich noch mit kochender kaustischer Kalilauge behandelt und sorgfältig ausgewaschen worden war. Stets entstand mit Schwefelwasserstoffammoniak die braune, und durch Veilchensyrup die grüne Reaction, wovon auch die genannten englischen Chemiker sprechen. Von einer Auflösung des Quecksilbergases in Wasser, welche durch A. Wiggers kürzlich nachgewiesen ist, können diese Reactionen nicht herrühren, erstens schon, weil sie dann wohl anderer Art seyn müßten, und dann weil die Quantität des Quecksilbers viel zu gering ist, um in dem Wasser entdeckt werden zu können, wie aus Wiggers's Versuchen hervorgeht ¹⁾.

XIII. *Ueber die Bestimmung der Güte des Mostes; von G. Osann in Würzburg.*

Die Beantwortung der Frage; wie bestimmt man die Güte des Mostes? ist für Weingegenden von großer Wichtigkeit. Sie hängt ab, theils von dem Zuckergehalt, theils von dem ätherischen Oel, welches dem Wein das Aroma giebt. Letzteres, welches sich erst bei der Gährung entwickelt, kann am Most nicht erkannt wer-

1) Annalen. Bd. XXXXI S. 440.

den. Ob Most einen Wein dieser Art gebe, läßt sich übrigens im Allgemeinen recht gut nach der Sorte der Trauben und nach der Lage beurtheilen. In letzterer Beziehung sind Bergweine durchaus den in Ebenen gewachsenen vorzuzuziehen. Was nun den Zuckergehalt betrifft, so genügt die Zunge nicht. Der Leute, welche im Stande sind durch den bloßen Geschmack die Güte des Mostes oder Weines zu beurtheilen, sind selbst in Weingegenden bei weitem weniger als man glauben sollte. Es ist daher wirklich ein Bedürfnis, ein Verfahren auszumitteln, um mit Genauigkeit Bestimmungen dieser Art zu machen.

Seit einigen Jahren ist in hiesiger Gegend eine Mostwage in Gebrauch, welche, soviel ich weiß, aus dem Württembergischen herübergekommen ist. Sie ist ein Aräometer von folgender Einrichtung. Nicht von Glas, sondern von dünnem Metallblech, ist die Form desselben ungefähr die eines gewöhnlichen Aräometers. Die Null der Scale fängt da an, wo das Stängelchen an der Kugel befestigt ist, es zeigt den Stand desselben an, wenn es sich in destillirtem Wasser befindet. Am Ende des Stängelchens ist eine Spitze, auf welche kleine Gewichte von Blech, welche in der Mitte eine Oeffnung haben, gesteckt werden können. Sie sind von verschiedener Schwere, und ihr Gewicht ist auf ihnen angegeben. Durch das Aufstecken wird das Aräometer heruntergedrückt, und zwar in einem solchen Verhältniß, daß die Stände den Procenten der Dichtigkeit entsprechen. Hinsichtlich der Güte wird angenommen, daß sie in geradem Verhältniß zur Dichtigkeit stehe. Wäre der Most eine bloße Auflösung von Zucker in Wasser, so würde das Princip der Beurtheilung richtig seyn, da dieß aber nicht der Fall ist, sondern noch andere Pflanzenstoffe darin enthalten sind, so sieht man ein, daß der Stand des Instruments nicht das anzeigt, was man wissen will.

Ich habe ein anderes Verfahren in Vorschlag ge-

bracht, welches zwar nicht so leicht zu handhaben ist, dafür aber ein sicheres Resultat giebt. Man nehme gleich lange, ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Glasröhren, welche an einem Ende zugeblasen sind. Diese werden mit frisch gekeltermten Most oder Traubensaft, so wie man ihn nach der Lese in den Butten hat, angefüllt und in Schoppen-gläsern unter derselben Flüssigkeit umgekehrt. Man läßt nun diese gefüllten Röhren stehen, oder besser, man bringt sie an einen erwärmten Ort. Die Gährung wird hierauf beginnen, und die sich entwickelnde Kohlensäure die Flüssigkeit in den Röhren herunterdrücken. Da nun aber die Menge des sich entwickelnden kohlen-sauren Gases in geradem Verhältniß zur Menge des darin enthaltenen Zuckers steht, so sieht man, wie aus dem Gasvolumen unmittelbar ein Schluss auf die Menge des Zuckers, und hiermit auf die Güte des Mostes gemacht werden kann. Man kann zwar die Gährung beschleunigen, wenn man etwas Hefe zusetzt, man erhält dann aber zu viel Gas, da Hefe nur dann gährungsfähig ist, wenn sie noch etwas Zucker enthält.

XIV. *Ueber den Serpentin von Snarum in Norwegen; von Dr. Tamnau in Berlin.*

Die bekannten Serpentinkrystalle von Snarum bei Modum in Norwegen sind eine der interessantesten mineralogischen Erscheinungen. Schon seit einer Reihe von Jahren aufgefunden, befinden sie sich nicht nur in fast allen größeren Sammlungen, sondern wir besitzen auch einige vortreffliche Beschreibungen derselben, wovon ich hier nur die letzte und beste, von Hrn. Dr. Quenstedt (in dies. Annal. Bd. XXXVI, 1835, 3. Heft, S. 370 bis 375), anführen will. Ueber die mineralogischen Be-

schaffenheiten dieser Krystalle, über ihre Form, die an ihnen auftretenden secundären Flächen, so wie über ihre Winkelabmessungen bleibt mir mithin hier wenig oder gar nichts hinzuzufügen übrig.

Man ist gegenwärtig ziemlich allgemein der Meinung, daß dieser Serpentin durch eine Umwandlung des Chrysoliths oder Olivin entstanden sey, und daß man die Krystalle desselben nicht als ächte Krystalle, sondern als Pseudomorphosen zu betrachten habe, — eine Ansicht, die, so viel ich weiß, zuerst von Quenstedt, a. a. O., nach der allerdings sehr großen Aehnlichkeit des Total-Habitus der Krystalle mit denen des Chrysoliths, aufgestellt, und später von Glocker (Min. Jahresb. 1835, 5. Heft, S. 168 bis 170) als ziemlich erwiesen angenommen wurde. Wenn ich es hier wage gegen solche Autoritäten eine andere Meinung aufzustellen, wenn ich mir die Behauptung erlaube, daß diese Krystalle keinesweges Afterkrystalle des Chrysoliths, sondern im Gegentheil, daß sie ächte, wenn auch nur in Umwandlung begriffene Serpentin-Krystalle sind, so wird man im Voraus annehmen können, daß die Gründe, die mich dazu bestimmen, mir wichtig und entscheidend erscheinen. — Allein ich bin zwei Mal an Ort und Stelle gewesen, meine Sammlung enthält vielleicht die reichste und ausgezeichnetste Reihe nicht nur der Krystalle, sondern auch der derben Varietäten dieses Minerals, und so glaube ich allerdings meine Ansicht über dasselbe darlegen zu dürfen.

Daß die in Rede stehenden Krystalle sich in einem Zustande der halben Auflösung und Verwitterung befinden, wird Niemand läugnen; — allein es scheinen mir keinesweges verwitterte Chrysolith-, sondern halb verwitterte Serpentin-Krystalle zu seyn.

Daß die Masse, aus der die Krystalle bestehen, vollkommen identisch ist mit dem derben Gestein, aus dem sie hervortreten, daß also dieselbe Umwandlung, die für die Krystalle anzunehmen ist, auch für die derbe

Masse angenommen werden mufs, das hat bereits Quenstedt a. a. O. nachgewiesen, und ich stimme vollkommen darin mit ihm überein. — Nun zu den Gründen, die mich veranlassen die Umwandlung aus Chrysolith in Zweifel ziehen.

Betrachten wir zuvörderst die geognostischen Verhältnisse. — Man denke sich mitten im Gneus, mitten im Urgebirge, weit entfernt von jeder plutonischen oder gar vulkanischen Erhebung ein grosses mächtiges Lager von Serpentin, vielleicht hundert Fufs hoch und wohl noch breiter. Ist es wahrscheinlich, ist es nach allen bisher über das Vorkommen des Olivin bekannten That-sachen denkbar, dafs dieses Lager aus Olivin bestehe oder bestanden habe? Ein Mineral, das uns bisher immer nur als Auswürfling von Vulkanen oder als Einschlufs ächt plutonischer Massen bekannt geworden ist, — ein Mineral, das wir bisher immer nur in der Nachbarschaft vulkanischer Gesteine gefunden haben, soll sich hier auf einmal unter ganz entgegengesetzten Verhältnissen, und in einer so ungeheuren Quantität vorfinden, wie man es bisher nie angetroffen hat? — Ist eine solche Annahme nicht mindestens höchst gewagt?

Der Serpentin macht bei weitem den grössten Theil des Lagers aus, doch enthält es auch verschiedene andere Mineralien, die theils in jenem liegen, theils an den Gränzen desselben auftreten. Zu den ersteren gehören Glimmer, Titaneisen etc., — mitunter in sehr niedlichen Formen, die sich dem Ilmenit des Urals zu nähern scheinen, — Talk und ein asbestartiges Fossil. Zu den letzteren gehört ganz besonders Bitterspath, der an den Gränzen des Serpentin zuweilen in nicht geringer Menge erscheint, theils rein ausgeschieden, theils mit einzelnen Serpentinstückchen zu einer ganz porphyrartigen Masse vermengt. — Das Vorkommen von Titaneisen, und wohl noch mehr der Wunsch dieses interessante Lager weiter sichtbar zu machen, haben den Hrn. Bergmeister Böbert

ver-

veranlaßt einen Schürf auf Eisenerz anlegen zu lassen, wodurch das Lager so aufgeschlossen worden ist, daß man es ganz übersieht.

In der Mitte des Lagers ist der Serpentin vollkommen frisch, von schöner grüner Farbe, stark durchscheinend, im Bruch splittrig; mitunter habe ich geglaubt, ihn für blättrig halten zu können. Mit einem Wort, es ist der reinste, wenn ich mich so ausdrücken darf, der edelste Serpentin, der mir vorgekommen ist, und dem nur einige Varietäten aus Nordamerika gleichkommen. Nirgends aber findet sich in diesem frischesten Zustande eine Aehnlichkeit mit Olivin und Chrysolith, die doch da am auffallendsten seyn müßte, wo die Verwitterung am wenigsten vorgeschritten ist. Das Serpentinlager reicht bis zu Tage aus, und man kann von der Mitte des Lagers aus bis zur Dammerde eine stufenweise Zunahme der Veränderung bemerken. Die grüne Farbe verändert sich, und macht einer vollkommen gelben und graulichgelben Platz; der Glanz verliert sich, das Mineral wird matt und todt, sowohl auf der Oberfläche, als auf dem frischen Bruch; die Durchscheinheit hört gänzlich auf, und das Fossil wird vollkommen undurchsichtig. Alle diese Veränderungen, hervorgebracht durch die Nähe der Luft und durch das Eindringen der Feuchtigkeit, beziehen sich nicht nur auf den Serpentin, sondern auf alle beibrechenden Fossilien, besonders auf den Talk, Asbest und Bitterspath, und man kann sie, wie oben bemerkt, sichtlich von Stufe zu Stufe verfolgen.

Die bekannten Krystalle finden sich nur an der äußeren Gränze des Lagers dicht unter der Dammerde, und hier theils lose, theils in dem Serpentin selbst eingewachsen. Der Grund, warum man in der Tiefe des Lagers niemals oder doch nur in höchst seltenen Fällen Krystalle findet, scheint mir darin zu liegen, daß die Materie dort nicht Raum fand, um auszukrystallisiren. Wie nun aber die ganze Serpentinmasse in den oberen

Theilen des Lagers verwittert ist, so sind es auch ganz besonders die Krystalle, ja ich habe einige Fälle bemerkt, wo die Verwitterung so weit vorgeschritten war, daß die Krystalle bei der Berührung zerfielen. In den größeren Tiefen sieht man viele Spuren von sehr großen, aber höchst undeutlich ausgebildeten Krystallen, besonders da, wo sich viel Titaneisen in dem Serpentin findet. Diese undeutlichen Krystalle sind oft einen bis anderthalb Fuß lang bei verhältnißmäßiger Dicke. — Die schönen deutlichen Krystalle aus den obersten Schichten finden sich gegenwärtig höchst selten, wenigstens gelang es mir bei meiner letzten Anwesenheit nur äußerst wenige und unbedeutende Stücke zu finden, während ich bei einem früheren Besuch eine reiche Ausbeute davon machte.

Es bleibt mir nach allem diesem noch übrig die Gründe aufzuführen, auf die man die Meinung für eine Umwandlung aus Olivin gestützt hat, und deren Widerlegung zu versuchen.

Zuvörderst die Aehnlichkeit der Krystalle sowohl im Total-Habitus, als in den Abmessungen mit denen des Chrysoliths. Die allgemeine Aehnlichkeit ist gewiss nicht zu läugnen; allein reicht sie wohl hin zu der gewagten Annahme jener Umwandlung? Wir haben doch so manche Beispiele in der Mineralogie von dergleichen Aehnlichkeiten, wo von einer Umwandlung gar nicht die Rede seyn kann. — Dazu muß man doch auch den Unterschied der Gröfse mit in Anschlag bringen; Chrysolith-Krystalle sind bisher immer nur von einem unbedeutenden Umfange bekannt geworden, und in diesem Serpentin finden sich einzelne, wenn auch unvollkommene Krystalle von ein bis anderthalb Fuß Länge. — Ganz dasselbe gilt von der Aehnlichkeit der Abmessungen beider Mineralien, — ich sage Aehnlichkeit, denn es wird doch Niemand im Ernst behaupten wollen, daß diese verwitterten, glanzlosen, ich möchte sagen todtten Krystalle sich mit einer Sicherheit von einem oder zwei

Graden messen lassen. Und von solchen ähnlichen Abmessungen haben wir ja vielfache Beispiele in der Mineralogie.

Einen besonderen Grund für seine Meinung findet Dr. Quenstedt in einem grossen Krystall dieses Minerals, der sich in der Königlichen Sammlung in Berlin befindet, und dessen Aeusseres aus Serpentin, dessen innerer Kern aber aus noch unzersetztem Olivin bestehen soll. Ich habe dieses Stück vielfach und genau gesehen, und es bietet allerdings eine merkwürdige Erscheinung dar. Während die Masse der Rinde von dunkelgrüner Farbe ist, wird sie gegen die Mitte des Stückes mehr gelb, zeigt grösseren Glanz und einen grösseren Grad der Durchscheinheit; — eine Erscheinung, die um so auffallender ist, da an allen übrigen Krystallen und an dem ganzen Lager offenbar umgekehrt der Serpentin um so frischer ist, je grüner sich die Farbe zeigt, während er um so mehr verwittert ist, je mehr er von gelber Farbe erscheint. Die ganz aufgelösten, leicht zerfallenden Parthien dieses Serpentin sind von hochgelber Farbe.

Allein, daß der mittlere Kern des Berliner Krystalls Olivin sey, ist durchaus nicht bewiesen. Eine Untersuchung ist damit nicht vorgenommen worden, und die äussere Erscheinung scheint mir nicht einmal eine sehr auffallende Aehnlichkeit mit Olivin zu haben. Ich möchte viel eher glauben, daß durch irgend einen Umstand bei der Bildung dieses Krystalls eine ungewöhnlich reine Ausscheidung des Serpentin stattgefunden hat, und daß der Kern, so wie die Rinde wirklich nichts anderes ist als Serpentin. — Ueberdies wäre es ganz unbegreiflich, warum bei diesem einen Krystall die Umwandlung nur einige Linien weit stattgefunden und den Kern unberührt gelassen haben sollte, während alle übrigen, zum Theil noch weit grösseren Krystalle, ja die grossen derben Massen des ganzen Lagers selbst, so vollkommen umge-

wandelt wären, daß man auch nicht eine Spur von ihrem früheren Zustande wahrnehmen kann.

Wie dem nun auch sey und zu welcher Entscheidung dieses Gegenstandes spätere Beobachtungen uns auch führen werden, so ist so viel gewiß, daß die Pseudomorphosen, diese Umwandlungen der anorganischen Substanzen eine der wichtigsten und interessantesten Erscheinungen und Thatsachen sind, die die Mineralogie aufzuweisen hat, — und es wäre in der That zu wünschen, daß einer der Meister der Wissenschaft eine Zusammenstellung von allen Beobachtungen gäbe, die bisher in dieser Beziehung gemacht sind, und von den Schlüssen, die man aus denselben ziehen kann.

XV. *Beschreibung des Brochantit;* *von Gustav Rose.*

(Entnommen aus dessen »Reise nach dem Ural u. s. w.,« Bd. I
S. 267.)

Auf der Kupfergrube Gumeschewskoi, 56 Werst südsüdwestlich von Katharinenburg, findet sich der Brochantit krystallisirt und derb, doch, wie es scheint, nur sehr selten. Die Krystalle sind klein, 1 bis 2 Linien lang, und auf den derben Parthien, welche aus körnigen Zusammensetzungsstücken bestehen, aufgewachsen. Die Krystalle sind 1 und 1 axig, und von der auf Taf. IV Fig. 7 abgebildeten Gestalt. Die Neigung von:

$$g : g \text{ ist } 104^{\circ} 10' \qquad g : \frac{g}{2} \text{ ist } 160^{\circ} 37'$$

$$\frac{g}{2} : \frac{g}{2} - 75 \quad 23 \qquad f : f - 151 \quad 52$$

$$g : b - 127 \quad 55 \qquad f : b - 104 \quad 4$$

$$\frac{g}{2} : b - 147 \quad 18.$$

Die stumpfen Winkel der Prismen g und $\frac{g}{2}$ und die Neigung von f gegen b sind daher nicht viel von einander verschieden. Die Flächen $\frac{g}{2}$ sind immer nur klein und fehlen auch wohl ganz. Sie sind, wie auch die Flächen g und b , immer vertical gestreift, g und $\frac{g}{2}$ meistens ziemlich stark, b nur schwach; doch kommen auch zuweilen die Flächen g und $\frac{g}{2}$ nur so schwach gestreift vor, daß sie noch ziemlich scharfe Bilder reflectiren. Die Flächen f sind etwas gewölbt. Die gegebenen Winkel sind daher nicht für ganz genau anzusehen.

Nach den Flächen b sind die Krystalle sehr vollkommen spaltbar; die Spaltungsflächen in dieser Richtung sind vollkommen glatt und glänzend; nach den Flächen g finden sich nur Spuren von Spaltbarkeit.

Die Krystalle sind smaragdgrün, stark glänzend, von Gläsglanz, nur auf den Spaltungsflächen von Perlmutterglanz. — Die Härte ist über der des Kalkspaths. Das spec. Gewicht ist, nach einer von mir angestellten Wägung, 3,9069 (Temperatur des Wassers $16^{\circ},5$). In der chemischen Zusammensetzung stimmt, nach vorläufigen Versuchen der Brochantit vom Gumeschewskoi mit dem von Retzbanya überein ¹⁾.

- 1) Der Brochantit ist von Lévy entdeckt worden, aber seine Beschreibung (*Ann. of Philosoph.* 1824, T. VIII p. 241) weicht in manchen Stücken von der meinigen ab, wiewohl er Stücke von demselben Fundort (angeblich Katharinenburg) untersucht zu haben scheint. Nach ihm ist der Winkel $g : g = 107^{\circ}$ und $f : f = 150^{\circ} 30'$, und die Spaltbarkeit nur sehr unvollkommen parallel einem horizontalen Prisma, das eine auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzte Zuschärfung bilden würde. Die Abweichungen in den Winkeln mögen sich dadurch erklären, daß Lévy noch unvollkommenere Krystalle als ich gemessen hat; aber auffallender ist es, wie Lévy die Spaltbarkeit nach der Fläche b übersehen konnte, die doch sehr vollkommen ist. Ich habe je-

XVI. *Ueber ein am südlichen Rande der Lüneburger Haide entdecktes, mehr als 28 Fufs mächtiges Infusorien-Lager;*

von C. G. Ehrenberg.

(Aus den Berichten der K. Preuss. Academie.)

Nach zwei Schreiben des Hrn. Hofraths Hausmann in Göttingen an Hrn. E. sind im Hannöverschen Amte Ebsdorf, am Rande der Lüneburger Haide, bei Untersuchung des Untergrundes, durch Bohrversuche, von Seiten des landwirthschaftlichen Provincial-Vereins für das Fürstenthum Lüneburg, auffallend große Lager von mehlartiger Erde entdeckt worden, welche der Präsident des Vereins, Hr. Oberst v. Hammerstein, in Proben an Hrn. Hofrath Hausmann gesandt hat. Diese mehlartigen Massen liegen an sechs verschiedenen Stellen unter dem nur $1\frac{1}{2}$ Fufs tiefen Haideboden, und scheiden sich in zwei Schichten von verschiedener Farbe. Eine obere, 10 bis 18 Fufs mächtige Schicht ist von sehr weißer Farbe, und ist, nach einer von Hrn. Dr. Wiggers im Laboratorium der Göttinger Universität vorgenommenen Prüfung, als *reine Kieselerde* erkannt. Eine andere, mehr bräunlich-graue Schicht liegt unter der weißen, und ist bis jetzt als wenigstens auch 10 Fufs mächtig erkannt, indem man sie bei 10 Fufs noch nicht durchsunken hatte. Diese letztere Masse bestand, der chemischen Untersuchung zufolge, ebenfalls aus Kieselerde mit einem geringen Gehalte einer bituminösen Substanz, die durch Be-

doch meine Angaben auch bei den Krystallen von Retzbanya bestätigt gefunden, deren chemische Zusammensetzung Magnus (Pogg. Ann. Bd. XIV S. 145) untersucht hat, und von welcher Varietät sich Stücke in der Königl. Mineraliensammlung von Berlin befinden.

handlung im Feuer sogleich verschwand, indem die Erde sich weiß brannte.

Die chemische Natur und der eigenthümliche Aggregatzustand dieser Erden erweckten in Hrn. Hofr. Hausmann die Vermuthung, daß sie aus Resten organischer Wesen bestehen möchten, und ihre Betrachtung unter dem Mikroskope schien diese Vermuthung zu bestätigen. Hr. E. wurde daher von ihm mit dem Auftrage erfreut, die mikroskopischen Verhältnisse beider Erden möglichst zu ermitteln, zu welchem Behufe Proben beigelegt waren.

Die Resultate der mikroskopischen Untersuchung, welche Hr. E. der Academie über jene sehr interessanten Ablagerungsverhältnisse am Rande der Lüneburger Haide mitzutheilen sich angeregt fühlt, sind folgende:

Beide Erden sind in ihrer mikroskopischen Mischung sehr ähnlich, und *enthalten* nicht bloß Infusorienschalen, sondern *bestehen* daraus. Es haben sich bis jetzt sechzehn verschiedene organische Körper als besondere Bestandtheile derselben unterscheiden lassen. Davon sind vierzehn Kieselpanzer von eben so viel Infusorienarten.

Die weiße, obere, bis 18 Fufs mächtige Lage besteht, ohne alle andere fremdartige Beimischung, als einzelne seltene Quarzsandkörnchen, aus sehr wohl erhaltenen reinen Infusorienschalen, etwa in der Art wie das Bergmehl von Santafiora, nur reiner. Er zählte bis jetzt zwölf verschiedene Arten. Die Hauptmasse bilden 1) *Synedra Ulna* und 2) *Gallionella aurichalcea*. Außerdem finden sich darin 3) *Gomphonema clavatum* und 4) *G. capitatum*, 5) *Cocconema cymbiforme* und 6) *C. Cistula*, 7) *Navicula inaequalis*, 8) *N. viridula*, 9) *N. striatula*, 10) *N. gibba*, 11) *Eunotia Westermanni*, 12) *E. Zebra*.

Die graue untere Masse, von mehr als 10 Fufs Mächtigkeit, besteht aus all denselben Formen, nur sind sie weniger gut erhalten, mehr zerbrochen, und es finden

sich dazwischen zwei Infusorienarten überdies, welche der oberen Lage zu fehlen scheinen, nämlich *Gallionella varians* und *Cocconeis Clypeus*. Ganz besonders merkwürdig aber ist eine Beimischung pflanzlicher Stoffe und Formen. Es finden sich nämlich in der unteren Masse (der Probe) man kann wohl sagen $\frac{1}{10}$ des Volumens (!) an Pollen von Fichten, d. h. irgend einer Pinusart, und es ließen sich auch Kieselnadeln von Spongillen erkennen.

Beide Resultate stimmen mit den Resultaten der chemischen Analyse des Herrn Dr. Wiggers ganz wohl überein, und es wäre nur vorläufig noch zu bemerken, daß von den vierzehn Infusorienarten der beiden Erden sämtliche zwölf der oberen Schicht noch bei Berlin lebende Formen zu seyn scheinen, auch die *Gallionella varians*, welche in dieser größeren Form besonders im Polirschiefer von Jastraba und Cassel vorgekommen, lebt bei Berlin. Die *Cocconeis Clypeus* der unteren Lage findet sich auch mit *Navicula viridis* im Kieselguhr von Franzensbad.

Fichtenpollen fand Hr. E. zuerst im Bergmehl von Degernfors in Schweden, dann auch in dem Kieselguhr von Kymmene Gård in Finnland, neuerlich auch in dem von Franzensbad, überall aber in geringer Menge.

Möge diese, die Phantasie lebhaft beschäftigende Seite der Lüneburger Haide zu thätiger fernerer Untersuchung anregen.

XVII. Beobachtungen über das Sinken der schwedischen Küste an gewissen Orten.

(Aus Berzelius's Jahresbericht, No. 18, S. 386 d. O.)

Seitdem man es glaublich gefunden, daß sich der Erdball einmal im geschmolzenem Zustande befand, und daß

das Urgebirge nur die durch Erkaltung erstarrte äußere Kruste desselben ist, mußte man folgern, daß bei dieser fortschreitenden Erkaltung der Durchmesser der Erde eine zwar geringe, aber gleichmäßig fortdauernde Verkürzung erleide, und die Kruste desselben also sich runzele, d. h. an gewissen Stellen sich hebe, an anderen sich senke. Auf diese Weise ist die Erscheinung des langsamen Hebens der schwedischen Küste ¹⁾, welches lange unbegreiflich war, eine Sache der Nothwendigkeit, und man hat angefangen, die Niveauveränderungen am Festlande und an den Inseln, welche, falls die plutonische Ansicht richtig ist, sich als ein allgemeines Phänomen erweisen muß, mehr als zuvor mit Aufmerksamkeit zu verfolgen. Inzwischen ist erforderlich, daß gegen eine Stelle, die sich hebt, eine andere im Sinken begriffene gefunden werde. Wir wissen, daß die Hebung von Schweden gegen Süden abnimmt, und daß die Gegend von *Sölwitsborg*, an der nördlichen Gränze von Schonen, ihr Niveau unverändert beibehält. Dagegen hat man auf der anderen Seite der Ostsee, besonders an der flachen Küste von Samland, bemerkt, daß das Meer allmählig in das Land eindringt. Bisher scheinen keine Beobachtungen gezeigt zu haben, daß das Sinken schon an der skandinavischen Seite beginne; allein neuerlich hat Nilson beobachtet, daß dem wirklich so sey. Ich werde daher aus einem Schreiben dieses eifrigen Naturforschers an die Academie einen Auszug mittheilen.

»Ich glaube, sagt derselbe, unumstößliche Beweise für den geologischen Satz gefunden zu haben, daß die südlichste Spitze von Schweden *sich senkt*, während der übrige Theil des Landes *sich hebt*. Ich weiß nicht, ob Jemand diese Meinung schon ausgesprochen habe. Längs der Süd- und Südostküste von Schonen findet sich ein mehr oder weniger hoher Wall, welcher theils aus Sand, theils aus Graud und Feuersteinbrocken be-

1) Annalen, Bd. II S. 308 und Bd. XXXVIII S. 64

steht. Dieser Wall ist zuweilen niedrig, fast unmerklich, zuweilen aber aufgetrieben zu einer Höhe von 30, 50 und 100 Fufs und darüber, bei einer der Höhe entsprechenden Breite. Er heifst an der südlichsten Küste der *Göraback*. Man kann ihn verfolgen von *Falsterbo* neben *Ystad* bis *Cimbrishamn*. Innerhalb dieses Walls findet sich an ihm entlang eine Fortsetzung von Sümpfen und Torfmooren. Dieser Wall mufs durch eine gewaltsame Bewegung des Ostseewassers gebildet und aufgeworfen seyn. Ich hielt es für interessant zu ermitteln, ob diefs *vor* oder *nach* der Bevölkerung des Landes geschehen sey. Westlich von Trelleborg bedeckt der Göraback ein Torfmoor. An vielen Stellen hat man den Wall durchgraben, um zu dem Torf zu gelangen. Ich suchte von älteren und jüngeren Personen, die mit der Torfgräberei beschäftigt waren, zu erfragen, ob steinerne Aexte, Pfeile u. dergl., die man zuweilen in anderen Torfmooren angetroffen hat, auch im Moore unter dem Göraback gefunden seyen; allein alle stimmten darin überein, dafs sie unter demselben nichts dergleichen wahrgenommen, wohl aber in denjenigen Theilen des Moors, welche innerhalb desselben liegen. Dagegen hat man auf dem Göraback selbst, auf dessen höchsten Stellen, anderthalb Fufs unter der Erdoberfläche, thönerne Urnen gefunden, von denen ich zwei erhielt, und welche, nach anderen ähnlichen, zusammen mit steinernen Aexten u. s. w. gefundenen zu urtheilen, mit letzteren von gleichem Alter sind. Hieraus kann man schließen, dafs die auf dem genannten Walle befindlichen Grabhügel von den ältesten Bewohnern herrühren, und dafs, wie mir ganz wahrscheinlich scheint, der Göraback vor der Bevölkerung des Landes aufgeworfen worden ist.

Das Steinpflaster in dem alten Marktflecken *Trelleborg* liegt gegenwärtig so niedrig, dafs es bei hohem Wasser überschwemmt wird. Defsungeachtet hat man

beim Graben an mehren Stellen im Marktflecken drei Fufs unter der jetzigen Oberfläche ein anderes Steinpflaster angetroffen. Diefs alte Pflaster liegt gegenwärtig in oder vielleicht etwas unter dem mittleren Spiegel der Ostsee. Dasselbe ist der Fall mit dem Torfmoor unter dem Göraback, und der aus Thon bestehende Boden des Moors liegt noch zwei bis drei Ellen darunter. Allein das Moor ist offenbar in süßem Wasser gebildet, denn es enthält Stämme, Zweige, Früchte und Blätter von Eichen, Buchen, Erlen, Birken, Haselstauden und anderen in Schonen wildwachsenden Bäumen und Sträuchern. Hätte sein Niveau zur Zeit seiner Bildung so niedrig gelegen wie jetzt, so würden Tang und andere Meerespflanzen hineingespült und darin aufbewahrt worden seyn. Ueberdies finden sich auch Süßwasserschnecken in dem Torfmoor, z. B. *Lymnaea*, *Paludina*, *Cyclas* u. s. w.

Vor der Küste, in der Ostsee selbst, 50 bis 100 Ellen vom Strande und 2 Fufs tief unter der Oberfläche des Wassers, findet sich ein Bett von Torf, das dem eben erwähnten gleich ist. Nach der von mir darüber angestellten Untersuchung enthält es alle zuvorgenannten Land- und Süßwasserpflanzen; es ist daher ohne alle Widerrede im süßen Wasser und über dem Spiegel des Meeres gebildet; jetzt liegt es aber darunter. Es ist 4 bis 6 Fufs tief und ruht auf blauem Thon. Diese Thatsachen scheinen mir zu beweisen, dafs die Südspitze von Schonen gesunken ist.

Dafs diefs nicht plötzlich, sondern allmählig geschah, und noch geschieht, hat Nilson durch die Bemerkung wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs der Abstand des »Stafsten« vom nächsten Strande, durch Messungen i. J. 1836, um 380 Fufs kleiner gefunden wurde, als Linné ihn, 87 Jahre früher, in seiner schonischen Reise angiebt. Diefs kann unmöglich von einem Versehen in der

Messung herrühren, selbst wenn man annehmen wollte, daß die frühere Messung nicht mit großer Genauigkeit ausgeführt worden sey.

XVIII. *Ueber einige innerhalb geschichtlicher Zeit stattgefundenen Niveau-Veränderungen in Dänemark; von G. Forchhammer.*

(Aus einem Briefe an Hrn. Lyell in den Verhandlungen der Geologischen Gesellschaft in London. — *Phil. Mag. Ser. III Vol. 11 p. 309.*)

Der Verfasser erwähnt zunächst der Beobachtungen von Hrn. Lyell und Hrn. Nilson über die ungleichen Hebungen von Schweden und das Sinken von Schonen. Zum Beweise, daß solche Hebungen nicht nur in einem verschiedenen Verhältnisse stattfinden, sondern auch Bewegungen in entgegengesetzter Richtung vor sich gehen, führt er ähnliche Erscheinungen an: die Inseln Saltholm und Bornholm, so wie die dänische Küste am Sund. Die Insel Saltholm, Kopenhagen gegenüber und kaum fünf Fufs über dem Niveau des Sundes erhaben, muß, da sie schon seit dem 13. Jahrhundert als eine Quelle des Einkommens für das Stift Roeskilde genannt wird, langsamer gehoben worden seyn als Bornholm, welches einen Fufs in einem Jahrhundert steigt; denn wenn sie jetzt nur zwei Fufs sänke, würde ein sehr kleiner Theil der Insel übrig bleiben.

An der dänischen Küste des Sundes, sechs Meilen (*Miles*) nördlich von Kopenhagen, findet sich jedoch ein wohl charakterisirter Strand sechs Fufs über dem Meeresspiegel; daraus schließt der Verfasser, daß die Niveau-Veränderungen an der dänischen Küste in einem anderen Verhältniße als an der schwedischen vor sich gehen müssen, und er schreibt dieß den schwachen Erd-

beben zu, die in Schweden so oft, in Dänemark aber niemals verspürt worden sind.

Bezüglich auf Bornholm bemerkt der Verfasser, daß daselbst die ganze Ostküste aus granitischem Gestein besteht, welches steil aus dem Meere steigt und bis zur Höhe von 250 Fufs mit einem fetten Lehm bedeckt ist, der zahlreiche Bruchstücke von Schiefeln und Kalksteinen der Uebergangsformation enthält, von denen die letzteren sichtlich auf die Insel Gothland hinweisen. Aus diesen Thatsachen, aus der Abwesenheit der in der Geschiebe-Formation von Dänemark so häufigen plutonischen Felsarten und aus der Abwesenheit dieses fetten Lehms an der Westseite des Granitrückens schließt er, daß jene Erscheinung das Resultat einer heftigen Ueberschwemmung der Ostsee aus Nordosten sey. Die Wirkungen davon sind sichtbar sowohl in der Gestalt der dänischen Küsten als auch in den Ablagerungen von Sand, welche einen großen Theil von Dänemark bedecken, welche aber von den östlicheren Betten der Geschiebe-Formation offenbar fortgeschwemmt sind.

In einer Höhe von 40 Fufs ist zu Bornholm der erste Strand zu beobachten. Ueberall, wo durch das Zurückweichen der Granitberge von der Küste kleine Buchten gebildet sind, findet man sie verstopft durch Granitgeröll des Strandes, und dadurch sind kleine Lachen gebildet und von dem Meer abgetrennt. Im Laufe der Zeit wurden dieselben durch Torf ausgefüllt. Diese Torfmoore sind geschieden von dem Meer durch einen Strand von geringer Breite und zehn Fufs Höhe, welcher sich unter einem Winkel von 15° verflacht und an eine horizontale, 160 Fufs breite Fläche gränzt, die ganz aus Gerölle besteht. Jenseits dieser ist eine zweite Ebene, 100 Fufs breit, die gegen das Meer unter einem Winkel von 9° bis 10° abfällt, und auf diese folgt der gegenwärtige Strand, mit einer Abdachung von 12° bis 13° . Die Geschiebe sind alle von ähnlicher Gröfse

und bestehen aus demselben Granit wie der anstehende Fels.

Hierauf erwähnt der Verfasser, daß auf dem geneigten Strand Gräber vorkommen, die nur durch einen Ring von Steinen bezeichnet sind, und daß es, nach dem Zeugnisse von Alterthumsforschern, um's Jahr 900 Sitte war, Christen am Ufer, wo Land und See sich scheiden, zu begraben; dadurch hat man einen rohen Anhalt zur Berechnung der Zeit der Bildung dieses Strandes. Die fortdauernde, obgleich sehr langsame Hebung der Insel, wie sie sich aus dem geneigten Strande ergibt, würde so nach einen Fuß in einem Jahrhundert betragen, und der Anfang der regelmässigen Hebung der Insel würde ungefähr 1600 Jahre zurück zu versetzen seyn. Vor diesem Zeitpunkt muß eine lange und vollkommene Ruhe geherrscht haben, während welcher Zeit sich der Strand bildete. Gesetzt das Steigen der Insel und der seitliche Anwuchs des geneigten Strandes wären ganz regelmässig geschehen, und die Seitenausdehnung des horizontalen Strandes wäre ebenfalls gleichförmig erfolgt, so würde zu dieser Bildung eine Zeit von 2500 Jahren erforderlich gewesen seyn. Diefs würde die plötzliche Erhebung der Insel um 10 Fuß, welche durch den schmalen und steilen Strand angedeutet ist, und, nach der Meinung des Verfassers, durch ein großes Erdbeben veranlaßt wurde, 4000 Jahre vor der jetzigen Zeit zurückführen.

Der Verfasser berichtet auch, daß in ganz Dänemark, Schleswig und Holstein Muscheln aus der Nordsee von jetziger Zeit gefunden werden, zuweilen in bedeutender Höhe über dem Meeresspiegel. So findet sich nicht weit von Bornhöft in Holstein, in einer Höhe über 150 Fuß, ein Bett von Fossilien und Geschieben, worunter *Cardium edule*, *Littorina littorea*, *Buccinum undatum*, *Ostrea edulis*, letztere zwar etwas kleiner als die jetzt an der Küste lebende, aber übereinstimmend mit jener, welche fossil in erhobenen Betten von neueren Seemuscheln in England gefunden wird. Versinkungen müssen auch stattgehabt haben, da zwischen der Insel Römöe und den Küsten von Schleswig ein untermeerischer Wald (angeblich von Tannen) neun Fuß unter der gegenwärtigen Hochwassermarken angetroffen wird.

Endlich lenkt der Verfasser noch die Aufmerksamkeit der Geologen auf eine Ueberschwemmung der In-

seln an der Schleswig'schen Küste von ungefähr 60 Fufs über dem gegenwärtigen Stand des Hochwassers. Sie scheint, seit Menschen daselbst wohnen, eingetreten zu seyn, da Gräber, zum Theil durch die Fluth zerstört, daselbst angetroffen werden.

XIX. *Ueber den mittleren Luftdruck am Meeresspiegel.*

Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, die Nothwendigkeit der Schwere-Correction beim Vergleich von Barometerständen aus verschiedenen Breiten in Erinnerung zu bringen. Ich glaubte damals, die angeführten Gründe würden mehr als hinreichend seyn, diese Nothwendigkeit einleuchtend zu machen. Dem ist aber nicht so; noch ganz neuerlich hat man sie wieder in Zweifel gezogen¹⁾. Sey es mir daher erlaubt, hier nochmals auf den Gegenstand zurückzukommen.

Die specielle Aufgabe, welche zu der früheren Erörterung Anlaß gab, war die, den mittleren Luftdruck am Meeresspiegel unter verschiedenen Breiten mit dem unter einer bestimmten Breite zu vergleichen; allein der Hauptpunkt, auf den es hiebei ankommt, ist von dieser Aufgabe ganz unabhängig. Es handelt sich nämlich eigentlich nur darum, die Angaben des Barometers richtig auszulegen. Wir messen die *Länge* der Quecksilbersäule, und schliessen daraus auf ihren *Druck*; wir setzen dabei die Länge dieser Säule ihrem Druck *proportional*, und um dieses mit Recht thun zu können, *nur darum allein* muß aufser der Capillarität, der Temperatur u. s. w., auch die Schwerkraft berichtigt werden, wenn sie an den Beobachtungsorten verschieden ist, weil nur alsdann Proportionalität zwischen der Länge und dem Druck der *Quecksilbersäule* besteht. Was für ein Druck dem Druck dieser Säule das Gleichgewicht hält, ob der Druck der Atmosphäre, die Spannkraft eines eingeschlossenen Luft- oder Dampfvolums, das Gewicht einer Wassersäule oder sonst irgend ein Druck auf die Welt, kommt hiebei gar nicht in Betracht; genug ist's zu wissen, daß wir diesen Druck unter verschiedenen Breiten unrichtig mäsßen, wenn

1) N. Gehler'sches Wörterbuch, Bd. VI S. 1907.

wir die Länge der Barometersäule ihrem Druck proportional setzten, und doch dabei die Schwerkraft unberichtigt ließen. Alle Betrachtungen über den Zustand der Atmosphäre und die Einwirkung der Schwerkraft auf sie, welche man früher bei der Frage über den Luftdruck in verschiedenen Breiten angestellt hat, sind, so lange es sich bloß um die Messung dieses Druckes handelt, ganz überflüssig; gerade sie haben den an sich einfachen Gegenstand verdunkelt.

Wem diese Gründe noch nicht einleuchten sollten, dem möchten wir einen Versuch vorschlagen. Der Siedpunkt einer Flüssigkeit in einem und demselben Gefäße verändert sich nur mit dem Luftdruck, nicht mit der Schwerkraft, oder nur in dem Fall, daß sie den Luftdruck änderte. Man bestimme also in unseren Breiten den Siedpunkt des Wassers bei einem gewissen Barometerstand, z. B. dem von 336^L,0, und wiederhole diesen Versuch unter dem Aequator bei genau demselben Barometerstand, versteht sich, reducirt auf gleiche Temperatur mit dem früheren. Man wird jetzt eine niedrigere Siedhitze beobachten, genau entsprechend dem Druck, welchen die 336^L,0 hohe Quecksilbersäule anzeigt, wenn man von ihr die Schwere-Correction abzieht. Oder umgekehrt, man beobachte an beiden Orten zu gleichen Siedpunkten die zugehörigen Barometerstände; dann wird man den unter dem Aequator höher finden, genau um so viel als die Schwere-Correction beträgt.

Der Erfolg dieses Versuches darf nicht bezweifelt werden, sobald nur das Thermometer für Veränderungen von einer Hundertellinie im Barometerstande empfindlich gemacht ist, was sich bewerkstelligen läßt. Es wird auch einleuchtend seyn, daß die doppelte Messung eines gleichen Luftdrucks durch Werkzeuge, von denen das eine von der Schwerkraft afficirt wird, das andere aber nicht, ein neues Mittel darbietet, die Variationen dieser Kraft auf statischem Wege nachzuweisen, und selbst annähernd zu messen, wenn nur das Gesetz zwischen der Temperatur und der Spannkraft des Wasserdampfs, innerhalb der hiebei in Betracht kommenden Gränzen, mit hinlänglicher Genauigkeit bekannt, oder wenigstens die Correspondenz der Stände des Barometers und Thermometers an einem und demselben Ort empirisch sicher festgestellt wäre.